



Universidade de Aveiro
2021

**Mariana Fernandes
Ventura**

**DESENVOLVIMENTO DE UM PIGMENTO AZUL
SEM COBALTO PARA A INDÚSTRIA CERÂMICA**



Universidade de Aveiro
2021

**Mariana Fernandes
Ventura**

DESENVOLVIMENTO DE UM PIGMENTO AZUL SEM COBALTO PARA A INDÚSTRIA CERÂMICA

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais (2º Ciclo de Bolonha), realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e supervisão de estágio do Engenheiro Miguel Flores, Diretor Industrial Geral da empresa Esmalglass.

“Remember the two benefits of failure. First, if you do fail, you learn what doesn't work; and second, the failure gives you the opportunity to try a new approach.”

Roger von Oech

o júri

Presidente

Professor Doutor João António Labrincha Baptista
Professor Associado com Agregação na Universidade de Aveiro

Vogais

Doutora Marisa Célia Silva Resende da Costa
R&D manager da empresa Mesa Ceramics

Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Um agradecimento especial à empresa Esmalglass, em particular ao Engenheiro Luís Mateus pela oportunidade dada para realizar o estágio. Um grande obrigado a todos os colaboradores da empresa, pela disponibilidade e amizade, em especial aos Engenheiros Miguel Flores e Miguel Oliveira por todo o apoio e orientação fornecidos durante a realização do trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor Augusto Lopes, pela sua dedicação, orientação por todo o apoio dado, pelo seu ensinamento e disponibilidade constantes.

Agradeço à Universidade de Aveiro e ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, pela disponibilidade de recursos e pela ajuda de todos os técnicos, assim como aos meus colegas de curso. Ao Doutor José Carlos Almeida e à Doutora Erika Davim, por toda a ajuda e conselhos essenciais.

Agradeço aos meus familiares e amigos, em especial aos meus pais, à minha irmã Rita e ao Ângelo, pelo apoio dado e pelo constante incentivo, não só para a realização deste trabalho, mas também ao longo de todas as etapas da minha vida.

A todos, o meu muito obrigada.

palavras-chave

Pigmentos, vidrados, cerâmica, azul com cobre, azul chinês, azul egípcio.

resumo

Neste trabalho, desenvolvido sob a forma de estágio na empresa Esmalglass-Portugal, foi efetuada a síntese de pigmentos azuis através da calcinação de sílica, compostos de cobre e carbonato de bário (formulações CB) ou carbonato de cálcio (formulações EB). Foi também avaliada a estabilidade dos pigmentos obtidos quando adicionados a vidrados transparentes com composições diferentes e cozidos a 1100 °C (vidrado V1) e a 900 °C (vidrado V2).

Para o efeito, depois de uma etapa prévia de caracterização dos materiais iniciais, as misturas foram calcinadas utilizando-se diferentes ciclos térmicos. Os materiais obtidos foram de seguida moídos e adicionados em diferentes proporções aos dois vidrados. Após a aplicação em substratos cerâmicos e cozedura, foram selecionadas as misturas que apresentavam a cor azul para a realização de testes adicionais que incluíram a medição da cor, ensaios de lixiviação e de resistência ao fendilhamento e ao ataque químico.

Das misturas testadas, apenas a do pigmento EB8 (obtido a partir da calcinação a 950 °C durante 16 horas de SiO₂, CuO e CaCO₃ e NaOH,) com o vidrado V2 manteve a cor azul após a cozedura a 900 °C. No entanto, este pigmento apresentou uma ação corante inferior à exibida pelos compostos comerciais com cobalto e uma reduzida estabilidade a temperatura elevada (que restringe a sua utilização a processos de temperatura relativamente reduzida como, por exemplo, a decoração de 3º fogo).

keywords

Pigments, glazes, ceramics, blue with copper, chinese blue, egyptian blue.

abstract

In this work, developed as an internship at the company Esmalglass-Portugal, the synthesis of blue pigments was carried out by calcination of silica, copper compounds and barium carbonate (CB formulations) or calcium carbonate (EB formulations). The stability of the pigments obtained when added to transparent glazes with different compositions and fired at 1100 °C (glaze V1) and 900 °C (glaze v2) was also evaluated.

For this purpose, after a previous stage of characterization of the initial materials, the mixtures were calcined using different thermal cycles. The materials obtained were then ground and added in different proportions to the two glazes. After application to ceramic substrates and firing, the mixtures with blue color were selected for additional tests that included color measurement, leaching and resistance to cracking and chemical attack tests.

From the tested mixtures, only the EB8 pigment (obtained from calcination at 950 °C during 16 hours of SiO₂, CuO and CaCO₃ and NaOH) with the V2 glaze kept its blue color after firing at 900 °C. However, this pigment showed a lower coloring action than the commercial compounds with cobalt and a reduced stability at high temperature (which restricts its use to relatively low temperature processes such as the 3rd firing decoration).

Tabela de conteúdos

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de abreviaturas	xv
Lista de símbolos	xv
1. Introdução	1
1.1. Os cerâmicos argilosos e o seu processamento	3
1.2. Vidrados	5
1.2.1. Fritas	6
1.2.2. Preparação e aplicação dos vidrados.....	8
1.2.3. Características principais de um vidrado	10
1.3. A cor 15	
1.3.1. Coordenadas CIELab de uma cor	17
1.4. Corantes e pigmentos.....	18
1.4.1. Síntese de pigmentos cerâmicos	19
1.4.2. Pigmentos azuis	20
2. Procedimento Experimental	24
2.1. Caracterização dos materiais iniciais.....	24
2.2. Obtenção dos pigmentos	25
2.3. Aplicação dos pigmentos em vidrados.....	27
2.3.1. Ensaio preliminares	27
2.3.2. Ensaio finais	29
3. Resultados e discussão	32
3.1. Caracterização dos materiais iniciais.....	32
3.2. Vidrados.....	38

3.3.	Pigmentos	39
3.3.1.	Formulações CB	39
3.3.2.	Formulações EB.....	44
3.4.	Ensaio finais.....	48
4.	Conclusões	54
5.	Sugestões para trabalho futuro	55
	Referências bibliográficas	56

Lista de Figuras

<i>Figura 1- Preço do cobalto nos mercados internacionais entre junho de 2010 e novembro de 2021 [adaptado de 1].</i>	1
<i>Figura 2- Principais produtores de cobalto em 2016 [adaptado de 3].</i>	2
<i>Figura 3- Processo geral de fabrico por monocozedura de cerâmicos argilosos [adaptado de 5].</i>	5
<i>Figura 4 - Representação esquemática do processo de produção de fritas [adaptado de 13].</i>	7
<i>Figura 5- Sequência típica utilizada pela Esmalglass na produção de vidrados.</i>	9
<i>Figura 6- Alguns dos principais métodos de aplicação de vidrados em suspensão [6].</i>	9
<i>Figura 7- Estados de tensão resultantes de diferenças de contração do vidrado e da pasta durante o arrefecimento após a cozedura. a) Tensão de tração no vidrado devido a um coeficiente de expansão térmica superior ao da pasta, b) tensão de compressão no vidrado devido a um coeficiente de expansão térmica inferior ao da pasta [adaptado de 6].</i>	12
<i>Figura 8- a) Reflexão especular por uma superfície lisa; b) reflexão difusa por uma superfície rugosa [24].</i>	13
<i>Figura 9- Dispersão da luz por heterogeneidades dispersas no interior de uma matriz transparente [25].</i>	14
<i>Figura 10- Espectro da luz visível [27].</i>	15
<i>Figura 11- Coordenadas de cor CIELab [28].</i>	17
<i>Figura 12- Valores das coordenadas a^* e b^* de cor CIELab de alguns pigmentos comerciais [29].</i>	18
<i>Figura 13 - Representação esquemática da estrutura do $MCuSi_4O_{10}$ ($M = Ca, Ba$). Ao átomos de Si são representados com a cor verde, O com a cor vermelha, Cu com a cor azul e Ca ou Ba com a cor amarela [36].</i>	21
<i>Figura 14- Mural decorado com o pigmento EB [39].</i>	22
<i>Figura 15 - Mural decorado com pigmento CB [42].</i>	22
<i>Figura 16- Sequência das etapas realizadas para a síntese dos pigmentos.</i>	26
<i>Figura 17- Colorímetro Chroma Meter, CR-300.</i>	27

<i>Figura 18 - Moinho Macchine Macina Smalto.</i>	28
<i>Figura 19 - Curva de cozedura utilizado para os ensaios realizados a 900 °C.</i>	29
<i>Figura 20 - Decoração por pulverização com o vidro corado.</i>	30
<i>Figura 21 - Difractogramas de raios X dos pós iniciais de a) SiO₂, b) BaCO₃ e c) CaCO₃ utilizados na síntese dos pigmento.</i>	32
<i>Figura 22 - Difractogramas de raios X dos pós iniciais de a) CuO e b) Cu₂CO₃(OH)₂ utilizados na síntese dos pigmentos.</i>	33
<i>Figura 23 - Espectro obtido por EDS nos pós iniciais de PbO.</i>	33
<i>Figura 24- Imagens do a) óxido de chumbo e b) hidróxido de sódio utilizados na síntese dos pigmentos.</i>	34
<i>Figura 25- Difractograma de raios X da frita F1A.</i>	36
<i>Figura 26- Difractograma de raio X do caulino.</i>	37
<i>Figura 27- Curva dilatométrica do substrato cerâmico.</i>	37
<i>Figura 28 – Curvas dilatométricas dos vidrados utilizados no trabalho.</i>	38
<i>Figura 29 - Pigmento CB6 após calcinação.</i>	40
<i>Figura 30 - Difractograma de raios X da amostra CB6 após calcinação.</i>	41
<i>Figura 31 - Imagens obtidas por SEM da amostra CB6 após calcinação e moagem.</i>	42
<i>Figura 32 - Curva de distribuição granulométrica do pigmento CB6 após moagem.</i>	42
<i>Figura 33 - Misturas após cozedura a 900 °C do vidro V2 com quantidades iguais de Cu adicionado na forma de a) 6% de pigmento CB6 e b) CuO.</i>	43
<i>Figura 34 - Pigmento EB8 após calcinação.</i>	45
<i>Figura 35 - Difractograma de raios X da amostra EB8 após calcinação.</i>	45
<i>Figura 36 - Curva de distribuição granulométrica do pigmento EB10 após moagem.</i>	46
<i>Figura 37 - Imagens obtidas por SEM da amostra EB8 após calcinação e moagem.</i>	46
<i>Figura 38 - Amostra EB8 após calcinação e moagem.</i>	47
<i>Figura 39 - Coordenadas colorimétricas da amostra EB8 após calcinação e moagem.</i>	47
<i>Figura 40 – Vidrado V2 com quantidades crescentes do pigmento EB8 aplicado num substrato cerâmico cozido a 900 °C.</i>	49

<i>Figura 41 - Cores típicas e coordenadas CIELab de vidrados transparentes com 1 % e 4 % em massa de pigmento comercial CoSiO_4 [46].</i>	50
<i>Figura 42 - Peças vidradas com a mistura de 6% em massa do pigmento EB8 e vidrado V2 e cozidas a 900 °C.</i>	50
<i>Figura 43 - Imagens obtidas por SEM da secção da camada de vidrado V2 cozido a 900 °C a) sem pigmento e b) com 6% em massa de pigmento EB8.</i>	51
<i>Figura 44 - Peça em porcelana com filetes aplicados utilizando tinta preparada com pigmento EB8 e vidrado V2 e cozida a 900 °C.</i>	53
<i>Figura 45 - a) Decalque produzido por serigrafia com a mistura do pigmento EB8 e vidrado V2; b) peça em porcelana decoradas como o decalque e cozida a 900 °C.</i>	53

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Componentes comuns de um vidro e sua função [8].</i>	7
<i>Tabela 2 - Correspondência entre a cor e o comprimento de onda da radiação [28].</i>	16
<i>Tabela 3 - Composição dos vidrados utilizados no trabalho. Percentagens em massa.</i>	28
<i>Tabela 4 - Tamanho médio de partícula dos compostos iniciais utilizados na síntese dos pigmentos.</i>	34
<i>Tabela 5- Composição das fritas utilizadas no trabalho. Percentagens em massa. Valores fornecidos pelo produtor.</i>	35
<i>Tabela 6- Algumas características das fritas utilizadas no trabalho. Valores fornecidos pelo produtor.</i>	36
<i>Tabela 7- Valores dos coeficientes de dilatação médio entre 50° e 400 °C, das temperaturas de transformação vítrea e das temperaturas de amolecimento calculadas a partir das curvas dilatométricas dos vidrados utilizados no trabalho.</i>	39
<i>Tabela 8 - Condições de síntese testadas para as formulações CB. Em todas as amostras foi utilizada uma proporção molar SiO₂ : BaCO₃ : CuO igual a 4:1:1.</i>	39
<i>Tabela 9 - Condições de síntese testadas para as formulações EB. Nas amostras EB1 a EB4 foi utilizada uma proporção molar SiO₂ : CaCO₃ : CuO igual a 4:1:1. Nas restantes amostras foi utilizada uma proporção molar SiO₂ : BaO : Cu₂CO₃(OH)₂ igual a 4:1:0,5. ...</i>	44
<i>Tabela 10 - Valores das coordenadas CIELab da cor exibida pelo vidro V1 cozido com diferentes percentagens de pigmento EB8.</i>	49
<i>Tabela 11 – Diferenças de valores das coordenadas de cor L*, a* b* e ΔE do vidro V1 com diferentes quantidades de pigmento EB8 relativamente à referência com 1% de CoSiO₃.</i>	50

Lista de abreviaturas

AD	Análise dilatométrica
CB	Azul chinês
CDB	Azul escuro chinês
CET	Coefficiente de expansão térmica
CMC	Carboximetilcelulose
DL	Dispersão laser
DRX	difração de raios X
EB	Azul egípcio
EDS	Espectroscopia de dispersão de energias
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
Ta	Temperatura de amolecimento dilatométrico
Tg	Temperatura de transformação vítrea

Lista de símbolos

θ	ângulo de difração
L^*, a^*, b^*	coordenadas colorimétricas
ΔE	Diferença de cor
\emptyset	diâmetro

1. Introdução

Numa época de crescente competitividade económica, a sobrevivência das empresas depende cada vez mais da maximização contínua da razão entre a qualidade dos produtos e os custos associados à sua produção. No caso da indústria cerâmica, um dos fatores que mais influencia os custos de produção são os preços das matérias-primas. Estes valores, geralmente definidos através de mecanismos que dependem da oferta e da procura nos mercados internacionais, podem variar de uma forma acentuada e comprometer a competitividade das empresas. Um exemplo desta situação são as flutuações do preço do cobalto nos mercados internacionais (figura 1). Este elemento é muito utilizado como corante e na produção de pigmentos para a indústria cerâmica com cor azul e, por isso, esta variação tem-se refletido em alterações significativas dos custos de produção destes compostos e dificultado bastante a racionalização da produção e da comercialização destes produtos.

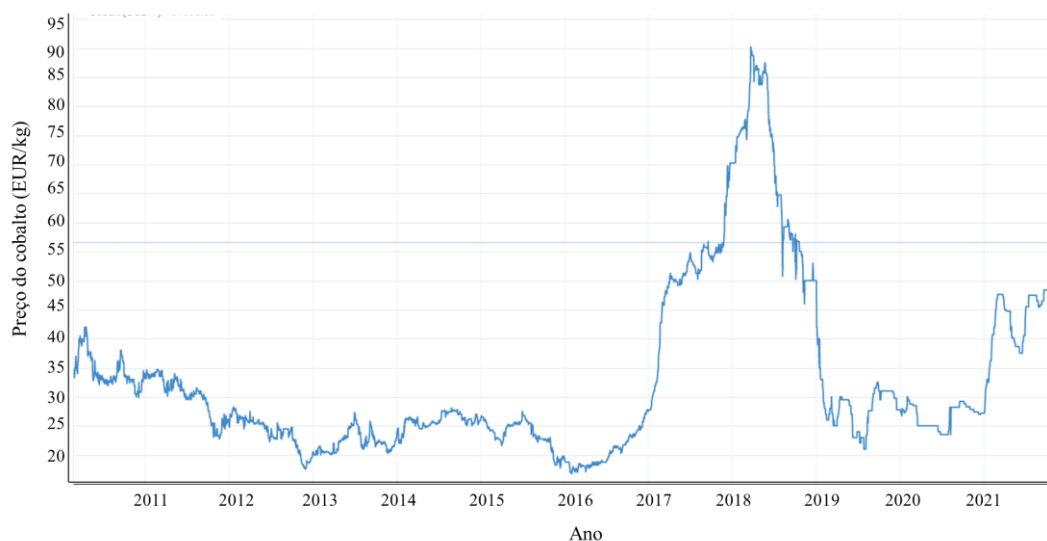


Figura 1- Preço do cobalto nos mercados internacionais entre junho de 2010 e novembro de 2021 [adaptado de 1].

Atualmente, o principal produtor de cobalto é a República Democrática do Congo, com mais de 50 % de produção mundial que, em 2016, atingiu as 123.000 toneladas (figura 2). Esta elevada concentração da produção, a instabilidade política nesta região de África e a importância económica e tecnológica do cobalto estiveram na base da decisão da

Comissão Europeia de incluir este elemento na lista dos elementos críticos [2]. A necessidade de reduzir a dependência do fornecimento do cobalto, associada à sua toxicidade (embora moderada) tem justificado um esforço crescente em encontrar uma alternativa à utilização deste elemento nas mais diversas aplicações.

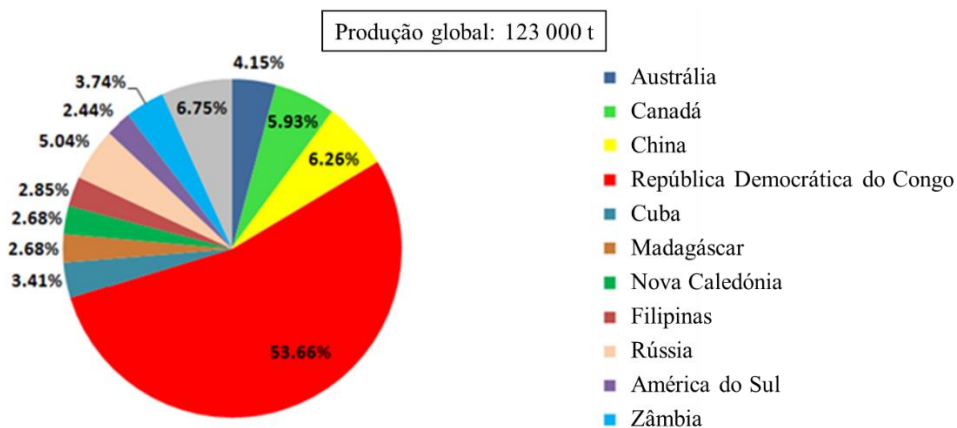


Figura 2- Principais produtores de cobalto em 2016 [adaptado de 3].

O presente trabalho, realizado na forma de estágio na empresa Esmalglass Portugal - Produtos Cerâmicos S.A., teve como objetivo principal o desenvolvimento de pigmentos azuis sem cobalto para a decoração de peças cerâmicas, de forma a reduzir a influência da flutuação do preço deste elemento nos custos de produção da empresa.

A Esmalglass Portugal é uma empresa do grupo Esmalglass - Itaca, que tem sede em Espanha. Produz e comercializa compostos cerâmicos como fritas, esmaltes, aditivos, tintas para decoração digital e pigmentos para a indústria cerâmica. Localizada em Aguada de Baixo, conta com cerca de 35 funcionários e tem como clientes algumas das empresas mais importantes do setor da cerâmica em Portugal. A empresa em Espanha fornece à filial em Portugal as fritas, as bases serigráficas, granilhas, aditivos e outras matérias-primas. A Itaca por sua vez fornece a maior parte dos corantes e pigmentos. Os corantes e pigmentos com cobalto representam atualmente um volume de vendas para o grupo Itaca de dezenas de milhões de euros, sendo os maiores consumidores a Índia, a China e o Egito.

1.1. Os cerâmicos argilosos e o seu processamento

A indústria cerâmica é um setor que possui um significativo impacto económico a nível nacional e que satisfaz as necessidades de diversos outros setores, enquanto produtora de tijolos, telhas, produtos para pavimento e revestimento, louça sanitária, produtos com fins utilitários e decorativos, etc. [4, 5].

Os produtos cerâmicos argilosos podem ser classificados em porcelana, grés, faiança e barro vermelho. Estes produtos diferem essencialmente na composição e na temperatura de cozedura, o que lhes confere diferentes características [6]. A porcelana tem como principais características a elevada translucidez e resistência mecânica, cor branca e uma porosidade aberta virtualmente nula, sendo cozida num intervalo de temperaturas compreendidas entre aproximadamente 1350 °C e 1400 °C. Os produtos em grés apresentam uma elevada resistência mecânica e química, cor variável e uma reduzida absorção de água (inferior a 3 %) após cozedura a uma temperatura de aproximadamente 1200 °C. Por sua vez, a faiança é produzida a partir de uma pasta de cor branca ou ligeiramente corada que, após cozedura a uma temperatura tipicamente entre 1050 °C a 1100 °C, apresenta uma absorção de água geralmente entre 10 % e 15 %. Por fim, os produtos em barro vermelho possuem uma elevada porosidade e são obtidos a partir de pastas argilosas com cor geralmente vermelha que cozem a uma temperatura relativamente baixa (tipicamente entre 900 °C e 1050 °C) [5 – 7].

O processamento de um produto cerâmico segue uma sequência de operações, com o objetivo de promover as modificações necessárias para transformar as matérias-primas em produtos. A primeira destas operações é a seleção das matérias-primas que fazem parte da composição inicial do suporte. Estas podem ser classificadas em matérias-primas plásticas, inertes e fundentes. As primeiras (argilas) têm a função de garantir a plasticidade necessária à etapa de conformação e a resistência mecânica aos produtos antes da cozedura. Os materiais inertes (areia e caco) têm a função principal de evitar retrações na secagem e deformações durante a cozedura excessivas. Os fundentes, como os feldspatos, o calcário e a dolomite, têm como principal função reduzir a temperatura e o tempo de cozedura, originando uma fase líquida que dissolve parcialmente as partículas

dos outros componentes, ligando-os e preenchendo espaços entre eles, promovendo a densificação da peça [5, 6].

Uma vez realizada a dosagem dos diversos componentes, o processo de produção mais comum inclui uma etapa de moagem a húmido dos materiais mais duros (inertes e fundentes) e a diluição do material argiloso. Após peneiração e mistura, a suspensão resultante pode ser utilizada diretamente na conformação de peças (processo de conformação por enchimento com ou sem pressão) ou ser submetida a processos de filtroprensagem ou de atomização. No caso da filtroprensagem obtém-se uma pasta plástica com cerca de 20 % de humidade, enquanto que após atomização, obtém-se um granulado com um teor em humidade de aproximadamente 5 %. Os processos de conformação mais comuns da pasta plástica são a extrusão, moldagem, contramoldagem e prensagem. Os pós atomizados são geralmente utilizados na conformação por prensagem. Seguem-se as etapas de secagem e cozedura. A secagem tem como objetivo reduzir o teor de humidade da peça e conferir a necessária resistência mecânica para manipulação, preparando-a para a cozedura onde ocorre a sua consolidação através de alterações físicas e químicas originadas pela temperatura elevada [5, 6, 7].

No caso de produtos vidrados, a cozedura do vidrado pode ocorrer em simultâneo com a cozedura do substrato (processo de monocozedura) ou após a cozedura deste (bicozedura). No primeiro caso, a cozedura é antecedida por uma etapa de aplicação do vidrado e, se necessário, da decoração na superfície da peça (figura 3). No segundo caso, o vidrado é aplicado na peça cozida (chacote). Em alguns casos, a peça poderá ainda ser submetida a uma terceira cozedura (terceiro fogo) após a aplicação da decoração sobre o vidrado cozido [5, 6, 8].

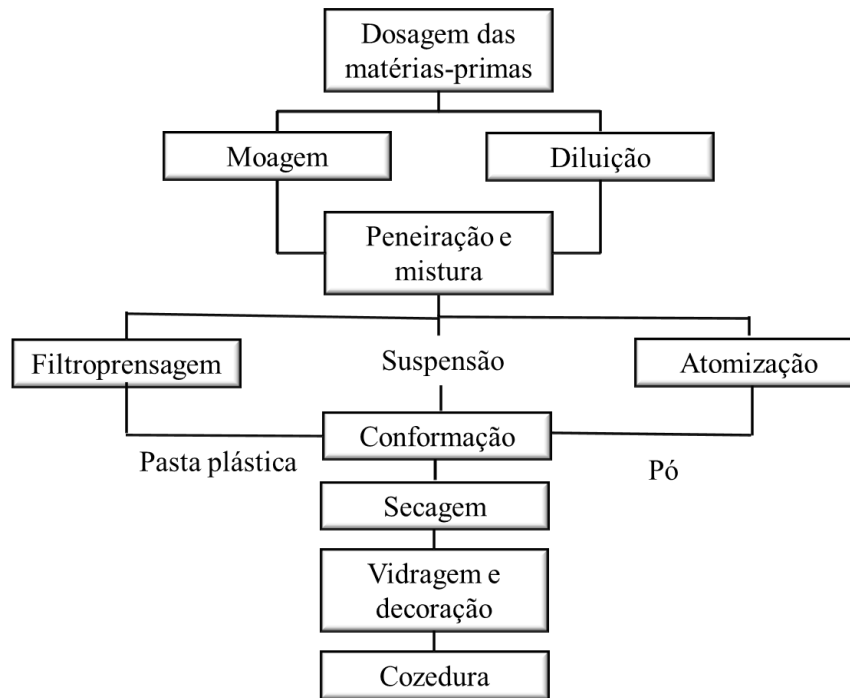


Figura 3- Processo geral de fabricação por monocozedura de cerâmicos argilosos [adaptado de 5].

1.2. Vidrados

Um vidrado é uma cobertura total ou parcialmente vitrificada de um substrato cerâmico. A sua função é essencialmente estética e de impermeabilização da superfície onde é aplicada [9].

Os vidrados podem ser classificados em crus e fritados. Os vidrados crus são ricos em matérias-primas naturais e a sua cozedura ocorre a temperaturas relativamente elevadas, sendo geralmente utilizados na produção de peças de porcelana. Os vidrados fritados incluem na sua composição fritas e são utilizados na indústria da faiança e do grés [8, 9].

Ao vidrado fritado é também adicionado material argiloso com o objetivo de diminuir a sedimentação e assegurar a qualidade da aplicação da camada de vidrado na superfície das peças [10]. Aditivos como a carboximetilcelulose (CMC) estão também frequentemente presentes em percentagens reduzidas na composição do vidrado e têm a função a formação de ajudar a formar uma camada aderente, contínua e regular, de modo a obter

um produto final livre de defeitos. São também adicionados desfloculantes em pequenas quantidades, de modo a reduzir a viscosidade e controlar o comportamento tixotrópico da suspensão do vidrado [11]. No caso de vidrados corados, são também utilizados corantes e pigmentos para conferir efeitos estéticos às peças. Como alguns destes constituintes têm natureza orgânica, torna-se importante o uso de conservantes para evitar a degradação das características reológicas da suspensão por ação de microrganismos, que pode originar a redução da adesão da camada de vidrado ao suporte cerâmico e deterioração do aspeto superficial do vidrado [9, 12, 13].

Na formulação de um vidrado é importante que, para o ciclo de cozedura utilizado, as reações químicas e as transformações físicas ocorram de forma a formar-se uma camada contínua vitrificada na superfície das peças. Para além disso, as propriedades como viscosidade e tensão superficial devem ser adequadas e não se devem alterar perante pequenos ajustes nas várias etapas de processamento [10]. A conjugação e controlo de todos estes parâmetros determinarão as propriedades e o aspeto da superfície do vidrado.

1.2.1. Fritas

As fritas resultam da mistura de diferentes matérias-primas portadoras de um ou mais óxidos necessários para se obter a composição desejada. São fundidas a uma temperatura geralmente compreendida entre 1350 °C e 1550 °C e arrefecidas bruscamente por contacto com água ou ar, formando fragmentos vítreos de dimensões relativamente reduzidas (figura 4) [12].

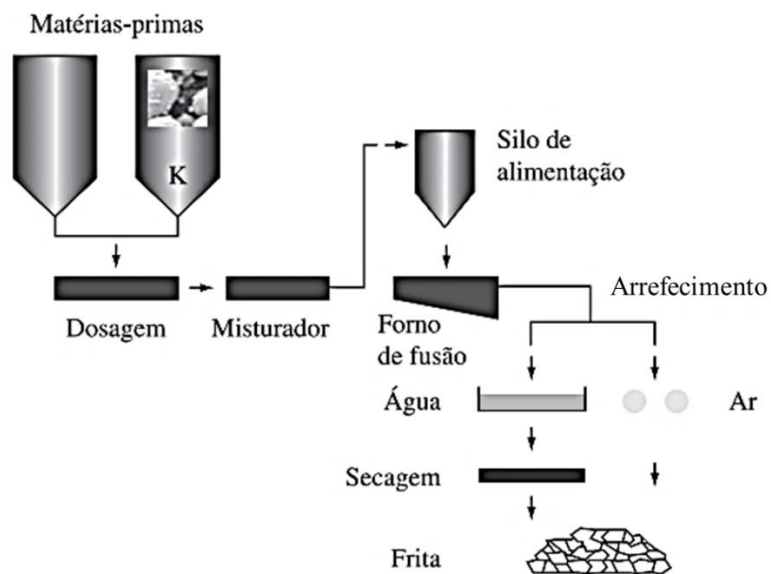


Figura 4 - Representação esquemática do processo de produção de fritas [adaptado de 13].

O principal objetivo da utilização de fritas num vidro cerâmico é o de promover a conversão dos componentes solúveis na água num vidro insolúvel, através da fusão com outros componentes, assegurando uma maior homogeneidade composicional. Permitem também reduzir a temperatura de maturação do vidro e utilizar ciclos de cozedura mais rápidos. Além disso, reforçam a estabilidade e a qualidade ao nível do brilho e opacidade do vidro [8, 13].

As matérias-primas utilizadas na produção da fritas devem apresentar uma composição química e mineralógica controlada, baixo teor em impurezas (principalmente as que poderão induzir cores indesejadas) e uma distribuição de tamanho de partículas adequada [9, 13]. Os óxidos fornecidos por estas matérias-primas podem, dependendo da função que desempenham, ser classificados em formadores da rede vítrea, modificadores, estabilizadores e opacificantes [8]. Na tabela 1 são apresentados alguns exemplos de cada um destes tipos de matérias-primas.

Tabela 1 - Componentes comuns de um vidro e sua função [8].

Função no vidro	Componentes
Formadores de rede	SiO ₂ , B ₂ O ₃
Modificadores	Na ₂ O, K ₂ O, PbO, B ₂ O ₃ , Li ₂ O
Estabilizadores	CaO, BaO, MgO, PbO, Al ₂ O ₃ , ZnO
Opacificantes	ZrO ₂ , SnO ₂ , TiO ₂

Existem diversos tipos de fritas, dependendo dos requisitos técnicos e estéticos pretendidos para a película vítrea final e das características do substrato cerâmico. Elas podem ser classificadas em função das suas características óticas após cozedura em fritas transparentes ou opacas e brilhantes ou mates [10, 13]. As fritas transparentes são tipicamente muito brilhantes e permitem ver o substrato do material no qual são aplicadas, podendo também ter coloração [12]. A opacidade é conseguida pela adição de compostos (como os identificados na tabela anterior) que não fundem completamente ou formam pequenos cristais que causam dispersão da luz de uma forma mais ou menos intensa, conforme o tamanho, quantidade e características óticas. As fritas mates contêm geralmente alumina, wollastonite, óxidos de zinco, titânio e de bário. Podem possuir também cristais com zircónio que lhe confere opacidade e brancura [8, 9, 10, 13, 14].

1.2.2. Preparação e aplicação dos vidrados

O processo de preparação dos vidrados tem início com a dosagem das matérias-primas, seguida por uma etapa de moagem na presença de água (geralmente em moinhos de bolas) até obtenção de uma suspensão com a distribuição granulométrica pretendida. Após peneiração e desferrização, são medidas e ajustadas as características da suspensão obtida, nomeadamente a densidade e o comportamento reológico. Se necessário, são ainda adicionados corantes e/ou pigmentos para se obter a cor desejada [8, 10, 14]. Antes da utilização à escala industrial, são realizados ensaios à escala laboratorial nas condições de produção do cliente, em que o vidrado é aplicado em substratos cerâmicos e cozido utilizando o ciclo térmico definido. A figura 5 esquematiza o processo geralmente utilizado pela Esmalglass para preparar os vidrados. É de salientar que este processo pode variar, dependendo do tipo de vidrado, do processo de aplicação a utilizar e dos requisitos dos clientes.

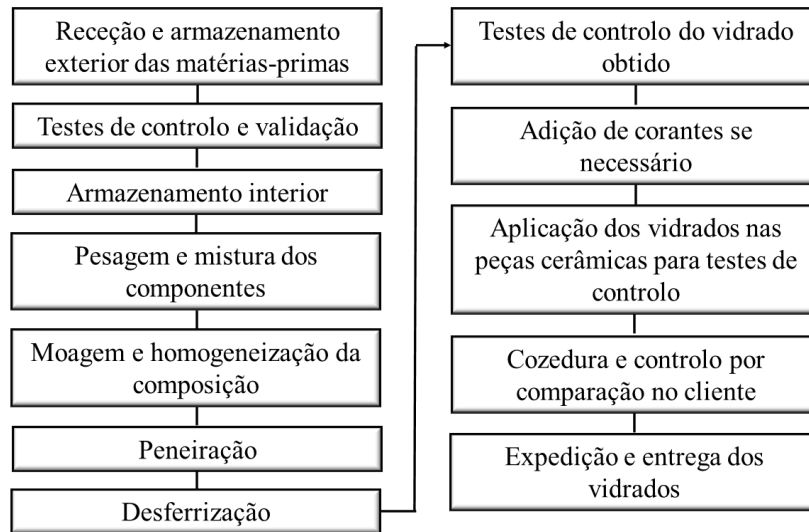


Figura 5- Sequência típica utilizada pela Esmalglass na produção de vidrados.

Os vidrados podem ser aplicados nos suportes cerâmicos por diversos métodos. Normalmente é feito por via húmida (vidrado em suspensão), embora possa também envolver a aplicação por via seca, de granilhas, pós granulados, atomizados, etc. [10]. No caso da aplicação por via húmida em substratos cerâmicos planos (pavimento ou revestimento), a obtenção de uma ou várias camadas de vidrado com espessura variável é geralmente conseguida através da formação de uma cortina de suspensão, recorrendo a campânulas ou a fieiras, ou através da pulverização da suspensão (figura 6) [6, 9, 15]. Em todos os casos, a qualidade da deposição depende do controlo do comportamento reológico da suspensão e das condições de aplicação.



Figura 6- Alguns dos principais métodos de aplicação de vidrados em suspensão [6].

Depois da etapa de vidragem realiza-se a cozedura do vidrado por bicozedura ou monocozedura. Esta etapa é uma das mais importantes do processo de produção, já que

dela dependem em grande medida as características do produto final, como as características óticas (nomeadamente brilho, opacidade e cor), resistência mecânica, estabilidade dimensional, resistência aos agentes químicos, facilidade de limpeza, etc. [8]. As variáveis mais importantes a considerar nesta etapa são o ciclo térmico e a atmosfera do forno [12].

1.2.3. Características principais de um vidrado

A obtenção de uma cobertura homogênea de vidrado na superfície de um substrato cerâmico requer um controlo bastante rigoroso de um conjunto relativamente grande de características [8, 9]. Por esta razão, a formulação de um vidrado é geralmente uma solução de compromisso que otimiza e estabiliza o comportamento do material durante o processo de fabrico (permitindo controlar as características da camada formada durante a vidragem ao nível da adesão, continuidade, permeabilidade, comportamento na secagem, porosidade, etc.) e garantam as propriedades finais do produto, ao nível da impermeabilidade, resistência à abrasão, dureza, resistência mecânica, resistência ao ataque químico de ácidos e bases, resistência ao choque térmico, tonalidade, calibre, planaridade, etc. [16, 17, 18].

Entre as características que requerem uma especial atenção, incluem-se as seguintes:

Densidade da suspensão – A densidade da suspensão de um dado vidrado é tanto maior quanto maior for o teor em sólidos da mesma. Este valor deverá ser suficientemente elevado (de forma a reduzir a quantidade de água que necessita ser eliminada antes da cozedura) sem, no entanto, comprometer o comportamento reológico pretendido [8, 17];

Tendência de sedimentação da suspensão - Para contrariar a tendência das partículas sólidas em suspensão sedimentarem, são utilizados agentes suspensores (argilas) e substâncias desfloculantes [10]. A agitação contínua da suspensão e a diminuição do tamanho de partícula são ações que contrariam também a sedimentação e, simultaneamente, garantem uma maior homogeneidade da camada de vidrado depositada no substrato cerâmico [8, 16].

Viscosidade – A viscosidade da suspensão de vidro é um dos principais parâmetros que condiciona a uniformidade da camada de vidro depositada no substrato. A viscosidade aumenta com a densidade da suspensão, pode ser alterada pela adição de desfloculantes e deve ser ajustada em função da técnica de vidragem a utilizar [11].

A viscosidade do vidro fundido afeta os processos que ocorrem durante a etapa de cozedura como a interação química e dissolução dos componentes, o processo de cristalização, o aprisionamento de bolhas de gás no interior da camada de vidro, a formação da camada de interface com o suporte, a qualidade final das decorações, entre outros [16]. Do controlo desta propriedade à temperatura de cozedura depende a homogeneidade da película de vidro que irá cobrir a peça, bem como a ocorrência ou não de escorrimento [8, 16, 17]. Nos vidros transparentes brilhantes, este parâmetro tem uma influência particularmente grande na qualidade da superfície e no aparecimento de defeitos como o picado [10].

A viscosidade do vidro fundido a uma dada temperatura depende da natureza, percentagem, distribuição granulométrica, grau de homogeneização e de compactação dos constituintes do vidro e pode ser avaliada por testes de fusibilidade em que uma amostra do vidro (geralmente obtida por prensagem do pó resultante da secagem da suspensão de vidro) é colocada numa superfície inclinada e medido o escorrimento durante a cozedura. Quanto maior for este valor, maior será a fusibilidade do vidro à temperatura considerada [12, 17]. No caso dos vidros para monocozedura, para se evitar defeitos de picado, bolhas e/ou coração negro nas peças, é importante que o vidro comece a fundir após terem terminado as reações de decomposição das matérias-primas do suporte que possam originar a formação de gases [19, 20].

Tensão superficial – Esta propriedade é particularmente importante quando se pretende obter uma camada de vidro uniforme e brilhante. A tensão superficial determina a molhabilidade do suporte pelo vidro [8]. Tensões superficiais elevadas resultam numa reduzida molhabilidade, dificultando a obtenção de uma cobertura homogénea sobre o suporte cerâmico. Pelo contrário, tensões superficiais demasiado reduzidas favorecem o aparecimento de defeitos à superfície, como picado ou crateras [11].

Comportamento dilatométrico – A compatibilidade do comportamento dilatométrico do vidro e do suporte cerâmico é uma das características fundamentais a ter em consideração durante a formulação do vidro, de forma a evitar defeitos como fendilhamento ou descasque do vidro (figura 7). Isto é conseguido através da utilização de vidros com coeficiente de expansão térmica um pouco inferior ao do suporte cerâmico, originando um estado de tensão ligeiramente compressivo na camada vítrea após a cozedura do vidro [6]. Este estado de tensão dificulta a propagação de fissuras (defeito de fendilhamento), mas, se excessivo, pode originar o destacamento da camada de vidro da superfície da peça (defeito de descasque) [20].



Figura 7- Estados de tensão resultantes de diferenças de contração do vidro e da pasta durante o arrefecimento após a cozedura. a) Tensão de tração no vidro devido a um coeficiente de expansão térmica superior ao da pasta, b) tensão de compressão no vidro devido a um coeficiente de expansão térmica inferior ao da pasta [adaptado de 6].

Para atenuar os efeitos resultantes das diferenças dilatométricas entre o suporte e o vidro durante cozedura, é frequentemente aplicada uma camada intermédia, designada por engobe [6, 8]. Esta é aplicada sobre o suporte cerâmico antes da etapa de vidragem e é constituída por uma mistura de fritas, argilas, caulinos e materiais como quartzo, feldspato, alumina e, por vezes, corantes [10]. A sua aplicação permite não só reduzir as tensões resultantes das diferenças de dilatação do vidro e do substrato, mas possibilita também minimizar as diferenças de tonalidade entre os dois materiais, mascarar possíveis defeitos na superfície do suporte, melhorar propriedades óticas e decorativas no caso da utilização de vidros transparentes, etc. A aplicação do engobe pode ser feita por pulverização, com campânula, fieira, etc. [10]. Durante a cozedura, a reação do engobe com o substrato cerâmico e com o vidro deve ser controlada, de forma a garantir uma boa adesão de todas as camadas e uma superfície sem defeitos [11].

Características óticas - O efeito decorativo que o vidro confere às peças é também muito importante, existindo uma vasta gama de cores, graus de brilho e de transparência. Estas características dependem fundamentalmente da composição do vidro, embora possam ser também afetadas pelas condições de aplicação e cozedura [10].

Quando a luz incide num objeto, uma parte da radiação é absorvida, uma parte é transmitida e a restante é refletida. A transparência do objeto é tanto maior quanto maior for a fração da luz incidente que é transmitida. Se toda a luz for absorvida ou refletida, o objeto é completamente opaco [21, 22].

Outra característica ótica importante é o brilho. Para uma superfície refletora homogénea e completamente lisa, o feixe incidente é refletido segundo um ângulo igual ao ângulo de incidência. Neste caso, diz-se que a reflexão é especular e a superfície tem um aspeto brilhante. Se, pelo contrário, a superfície refletora é rugosa e/ou se o objeto é constituído por heterogeneidades dispersas no interior de uma matriz transparente, a luz incidente é dispersa em diferentes direções. Neste caso o objeto tem um aspeto mate e a reflexão diz-se difusa (figuras 8 e 9) [23].

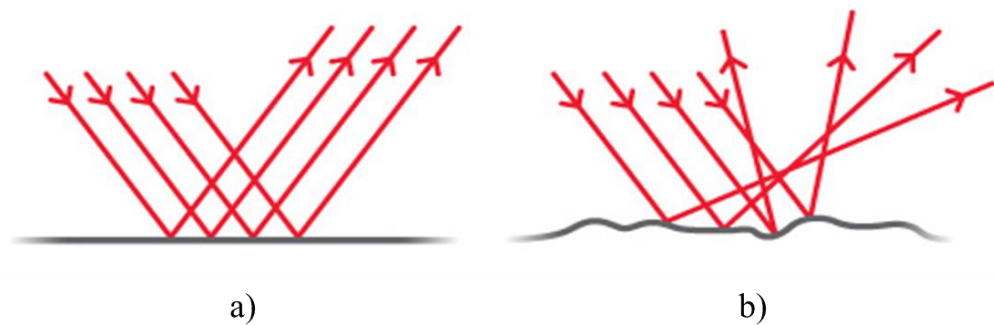


Figura 8- a) Reflexão especular por uma superfície lisa; b) reflexão difusa por uma superfície rugosa [24].

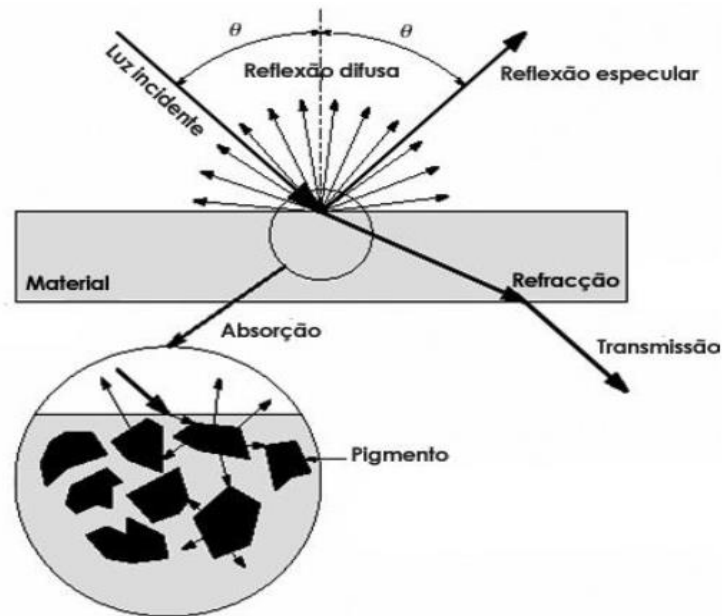


Figura 9- Dispersão da luz por heterogeneidades dispersas no interior de uma matriz transparente [25].

No caso de um vidro, a opacidade é o resultado da absorção e dispersão da luz por heterogeneidades no seu interior. Estas heterogeneidades podem ser amorfas (obtidas por um processo de separação de fases na matriz vítrea) ou cristalinas (obtidas por um processo fusão incompleta ou de cristalização parcial da matriz vítrea). O grau de opacidade depende da natureza, quantidade e tamanho destas heterogeneidades [22, 25]. No caso da opacificação por cristalização parcial, esta característica ótica depende das velocidades de nucleação e de crescimento dos núcleos formados que, por sua vez, dependem da composição do vidro e temperatura de cozedura. A nucleação pode ocorrer a partir da matriz vítrea completamente fundida (nucleação homogénea) ou através da adição de agentes externos que facilitem este processo (nucleação heterogénea). Uma opacificação intensa é conseguida por uma nucleação mais extensa durante o arrefecimento seguida do crescimento dos núcleos formados até que apresentem um tamanho suficientemente grande para interagir com a radiação eletromagnética [10, 22, 25].

Durante o arrefecimento na cozedura, existe um intervalo de temperatura em que a cristalização parcial do vidro é facilitada. Temperaturas demasiado elevadas conduzem à redissolução das partículas, enquanto que temperaturas demasiado reduzidas impedem o transporte de matéria para a sua formação [23]. Devido à elevada sensibilidade do grau de opacificação do vidro por cristalização parcial ao ciclo térmico utilizado, o método de opacificação mais comum envolve a adição de partículas finamente dispersas (como o

silicato de zircónio ou os óxidos de estanho, de cério ou de titânio) que permanecem praticamente insolúveis durante a cozedura do vidro [23].

1.3. A cor

Uma das características óticas mais importante do vidro é a sua cor. Esta resulta da absorção preferencial pelo vidro de certos comprimentos de onda da radiação visível incidente [21].

A luz visível é uma forma de radiação com comprimento de onda entre cerca de 750 nm e 400 nm (figura 10). A radiação com comprimento de onda com aproximadamente 750 nm é percebida como cor vermelha, enquanto que a radiação com comprimento de onda de cerca de 400 nm é percebida como cor violeta. As restantes cores correspondem a comprimentos de onda intermédios (tabela 2).

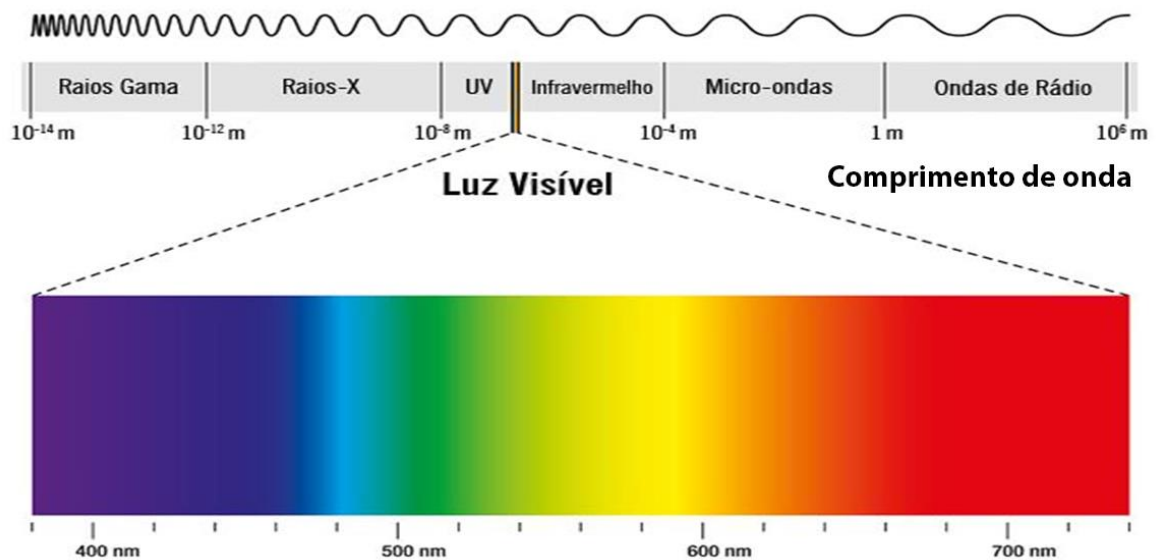


Figura 10- Espectro da luz visível [27].

Tabela 2 - Correspondência entre a cor e o comprimento de onda da radiação [28].

Cor	Comprimento de onda (nm)
Violeta	380 – 450
Azul	450 – 495
Verde	495 – 570
Amarelo	570 – 590
Laranja	590 – 620
Vermelho	620 - 750

Se o objeto tiver uma absorção semelhante em todos os comprimentos de onda na gama do visível, este terá uma cor preta (se a absorção for muito intensa), incolor (se objeto for transparente) ou branca (se objeto refletir a radiação incidente). Quando a intensidade da radiação absorvida pelo objeto varia com o comprimento de onda, este apresentará uma cor diferente da branca e da preta [21, 22].

Na origem da absorção preferencial de determinados comprimentos de onda estão transições entre níveis energéticos dos elétrons no material. Com efeito, quando os elétrons de valência dos átomos ou iões que constituem o material apresentam uma energia que difere de outros níveis de energia de um valor igual ou inferior à da radiação visível, estes elétrons podem absorver parte da energia recebida na forma de luz e ocupar os níveis energéticos superiores. Neste caso, o comprimento de onda preferencialmente absorvido pelo material corresponderá à diferença de energia dos níveis energéticos que, por sua vez, depende da natureza dos átomos e iões constituintes do material e das interações que eles estabelecem entre si. Assim, a coloração dos vidrados pode conseguir-se por adição de iões (iões cromóforos), que durante a fusão do vidro passam a fazer parte da estrutura da camada vítrea e que apresentam níveis energéticos suficientemente próximos para originarem uma absorção preferencial de determinados comprimentos de onda da radiação incidente [23]. A cor resultante dependerá fundamentalmente da natureza do ião e do seu estado de oxidação. No entanto, os átomos ou iões vizinhos do ião cromóforo condicionam também a energia dos seus níveis eletrônicos e, conseqüentemente, a absorção da radiação. Desta forma, a cor exibida pelo vidro dependerá da natureza, teor e ambiente químico dos iões cromóforos na estrutura do vidro. Por sua vez, o ambiente químico depende da composição e das condições de processamento do vidro (por exemplo, o

ciclo e a atmosfera de cozadura ao influenciarem o número de oxidação dos íons e a estrutura do vidro, influenciam a sua cor) [23].

1.3.1. Coordenadas CIELab de uma cor

Para definir a cor de um determinado objeto ou fonte de luz, permitindo a comparação de cores e a quantificação das suas diferenças, são geralmente utilizados valores numéricos, denominados coordenadas da cor. O método frequentemente utilizado para determinar estes valores é o CIELab (*Comission International de L' Eclairage*) [23]. Neste caso, as coordenadas de cor são definidas pelos valores de três parâmetros: L^* , a^* e b^* . O valor de L^* representa luminosidade e varia entre 0 (negro) a 100 (branco), o parâmetro a^* traduz a tonalidade vermelha para valores positivos e verde para valores negativos e b^* representa a tonalidade amarela para valores positivos e azul para negativos (figura 11) [23].

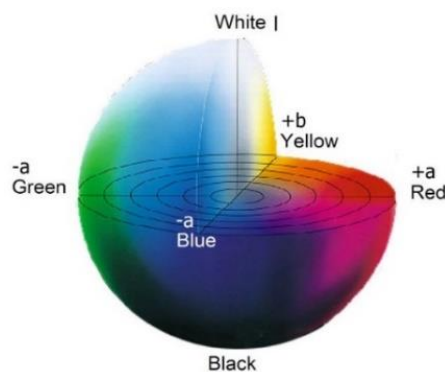


Figura 11- Coordenadas de cor CIELab [28].

Neste sistema, a diferença de cor é dada por:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Esse parâmetro é utilizado na indústria como fator de tolerância na diferença entre duas cores. Em geral, a tolerância aceita na indústria cerâmica para a diferença entre duas cores é $\Delta E \approx 1,0$, devendo respeitar as seguintes variações: $\Delta L^* < 1,0$; $\Delta a^* < 0,5$; $\Delta b^* < 0,5$ [23, 29]. A figura 12 mostra a gama de cores de alguns dos principais pigmentos utilizados na indústria cerâmica.

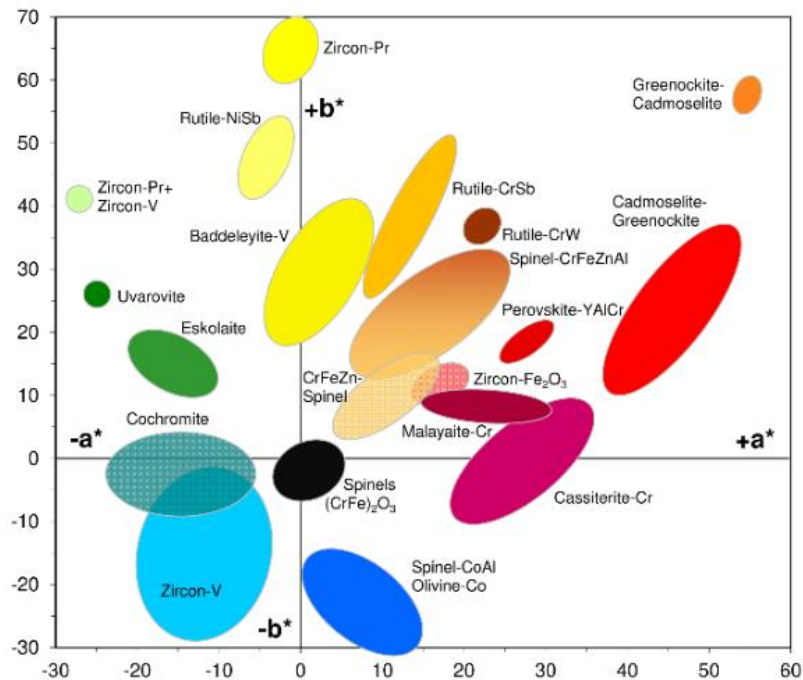


Figura 12- Valores das coordenadas a^* e b^* de cor CIELab de alguns pigmentos comerciais [29].

1.4. Corantes e pigmentos

Os corantes utilizados na coloração dos vidrados são substâncias que fornecem iões cromóforos. São geralmente óxidos de elementos de transição como, por exemplo, Co, Fe, Mn, Ni, Cu, V, Cr, etc. que são adicionados em pequenas quantidades ao vidrado no início da moagem do vidrado ou na produção das fritas. Devem ser micronizados, para facilitar a sua dispersão nos vidrados e garantir uma cor uniforme [8]. A sua adição não deverá provocar mudanças no comportamento e características do vidrado [23].

A influência do processamento no número de oxidação dos iões cromóforos e na estrutura do vidrado, tornam as cores obtidas por adição de corantes muito sensíveis às

condições de processamento do vidro. Uma forma de reduzir esta dependência é através da utilização de pigmentos. Estes são geralmente óxidos ou silicatos que contêm os elementos cromóforos. Contrariamente aos corantes, os pigmentos fornecem cor pela simples dispersão das suas partículas coloridas no meio que se pretende colorir, formando uma mistura heterogénea [23, 29, 30]. Do ponto de vista estrutural, os iões cromóforos estão integrados numa rede cristalina hospedeira que lhes confere uma maior insensibilidade às condições de processamento, nomeadamente à composição do vidro, ao ciclo de cozedura e à atmosfera do forno [23].

Um pigmento deverá possuir uma baixa solubilidade nos vidros e elevada estabilidade térmica, resistência aos ataques físicos e químicos de abrasivos, agentes alcalinos e ácidos, uma distribuição granulométrica controlada e não deverá gerar gases no seio do vidro que possam provocar defeitos [23, 31]. A adição de pigmentos pode ser feita no início da moagem ou no final por dispersão prévia em água. Por vezes também se adicionam em fritas durante o processo de fusão. As características óticas resultantes da adição de pigmentos ao vidro são determinadas pela natureza, fração volumétrica, tamanho e morfologia das partículas do pigmento após a cozedura [23, 29].

1.4.1. Síntese de pigmentos cerâmicos

Entre os principais métodos de síntese de pigmentos, destacam-se a calcinação, síntese hidrotérmica, precipitação, reação de combustão, método sol-gel e o método Pechini. [23, 31, 32].

O processo mais comum é a calcinação em que são utilizadas elevadas temperaturas para promover a reação entre os componentes e a formação do pigmento. Este método envolve diferentes etapas de processamento, nomeadamente a dosagem, homogeneização e calcinação das matérias-primas, seguidas da moagem do pigmento obtido [23]:

Dosagem - As matérias-primas devem apresentar um elevado grau de pureza. A granulometria destas é determinante para a cinética das reações que ocorrem durante a

calcinação. Para a formulação dos pigmentos são geralmente utilizados óxidos, silicatos, cloretos, sulfatos, carbonatos, nitratos etc. [23, 30].

Homogeneização - As matérias-primas devem estar misturadas de forma homogênea, para garantir uma reação uniforme e ao mesmo tempo maximizar o fenômeno de difusão e reação entre todos os componentes da mistura durante a calcinação [32]. Pode ser feita por via húmida ou via seca. A via húmida garante uma melhor dispersão e homogeneização, no entanto obriga a uma secagem posterior. A via seca é recomendada quando estão presentes matérias-primas solúveis [23];

Calcinação - Esta etapa onde ocorre a formação do pigmento, a uma determinada temperatura e de acordo com o ciclo e atmosfera adequados para formar a estrutura pretendida, assegurando as propriedades cromáticas desejadas. Normalmente é realizada entre 700 °C e 1400 °C, durante o tempo necessário para se garantir que a reação é completa [23]. A atmosfera do forno também deve ser controlada, uma vez que condiciona o estado de oxidação do elemento cromóforo, as fases formadas e a velocidade de reação [31].

Moagem - Pode ser efetuada por via húmida ou por via seca e tem a função de reduzir o tamanho de partículas do produto calcinado [26]. Se as partículas forem muito grandes não garantem uma elevada homogeneidade da cor. Se forem muito pequenas, dissolvem-se muito facilmente nas matrizes vítreas, reduzindo o seu efeito. Normalmente os pigmentos apresentam partículas com dimensões compreendidas entre 0,1 µm e 10 µm [23]. Se o produto calcinado contém sais solúveis, estes podem alterar as propriedades reológicas da suspensão de vidro ou afetar a cor obtida. A eliminação dos sais é normalmente efetuada por lavagem seguida de filtração ou centrifugação. Os pós resultantes são posteriormente secos [23].

1.4.2. Pigmentos azuis

A utilização de pigmentos com cor azul é muito frequente na indústria cerâmica, não só para decorar a superfície das peças mas também para colorir as pastas. A cor azul é

também uma das cores primárias e por isso entra também na composição de outros corantes. Tradicionalmente esta cor tem sido obtida através da utilização de compostos contendo cobalto, tais como o óxido de cobalto, CoSiO_3 ou o CoAl_2O_4 (embora seja possível obter o azul turquesa utilizando pigmentos com vanádio) [9, 23]. No entanto, dois dos mais antigos pigmentos azuis sintéticos utilizados pelo Homem (o azul egípcio (EB) e o azul chinês (CB)) não contêm cobalto na sua composição [33, 34, 35].

Apesar de terem sido desenvolvidos em épocas e lugares diferentes [33], estes pigmentos são silicatos de cobre com elementos alcalino terrosos que apresentam estruturas semelhantes, diferindo apenas no elemento alcalino terroso utilizado (figura 13). No pigmento EB, o elemento terroso é o Ca e a composição química é $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. No pigmento CB, o elemento terroso é o Ba e a composição química é $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ [33, 34, 35].

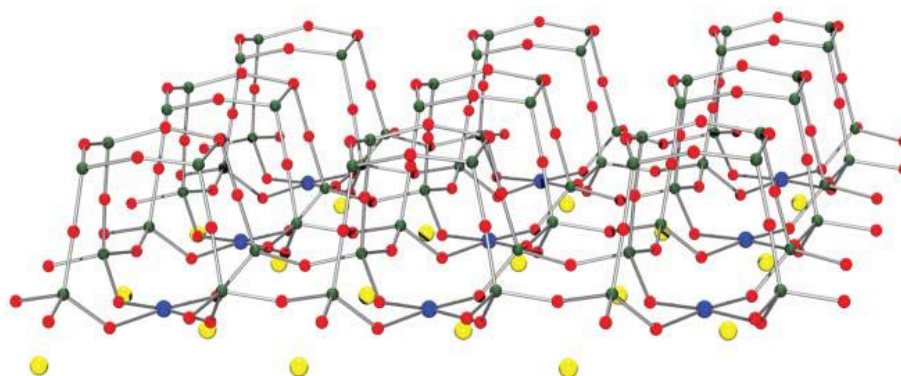


Figura 13 - Representação esquemática da estrutura do $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($M = \text{Ca}, \text{Ba}$). Os átomos de Si são representados com a cor verde, O com a cor vermelha, Cu com a cor azul e Ca ou Ba com a cor amarela [36].

O pigmento EB é o pigmento azul mais antigo, datando do início do quarto milénio a.C. [38]. Foi utilizado desde as primeiras dinastias egípcias até ao final do período romano em materiais como pedra, gesso, cerâmica, madeira, papiro, tela e pinturas murais (figura 14). Tudo indica que era produzido por aquecimento a cerca de $850\text{ }^\circ\text{C}$ da mistura de sílica (na forma de areia) um composto de cálcio (como calcário), um composto de cobre (por exemplo, malaquite ou restos de bronze) e um fundente alcalino (geralmente sais de sódio ou potássio, cinzas de plantas, carbonato de sódio hidratado), cuja função era facilitar a reação entre as diferentes matérias-primas [34, 35, 36, 37].



Figura 14- Mural decorado com o pigmento EB [39].

O pigmento CB (figura 15) foi utilizado na China desde o período Zhou Ocidental (1045-771 a.C.) até ao final da dinastia Han (cerca de 220 d.C.) [39, 40]. Pensa-se que a sua produção era feita a partir da calcinação de um mineral de bário (BaSO_4 ou BaCO_3), areia (SiO_2) e uma fonte de cobre geralmente realizada na presença de sais de chumbo (óxido de chumbo ou carbonato de chumbo) que atuavam como fundentes [41].



Figura 15 - Mural decorado com pigmento CB [42].

Atualmente, os compostos de cobre mais utilizados na coloração de vidrados são o óxido e o carbonato de cobre. Estes atuam como corantes, fornecendo íons Cu que, dependendo da sua quantidade, estado de oxidação e ambiente químico na rede do vidro, conferem uma cor que pode variar desde o verde claro até ao azul turquesa [23]. A cor efetivamente exibida por um vidro contendo íons Cu depende da atmosfera de cozedura (que afeta o estado de oxidação destes íons) e a composição do vidro (que determina o ambiente químico dos íons Cu na rede do vidro). Com efeito, um elevado teor em elementos alcalinos no vidro favorece a tonalidade azul e a adição de óxido de titânio e óxido de magnésio alteram as cores verdes de cobre, podendo converter o verde em castanho [23, 29]. Se forem utilizadas atmosferas de cozedura redutoras pode-se obter a coloração vermelha se os íons Cu^{2+} que conferem a cor verde forem reduzidos a cobre metálico [23].

Apesar da importância de se encontrar uma alternativa à utilização dos compostos com cobalto, os pigmentos azuis com cobre têm sido pouco investigados e quase todos os estudos realizados têm sido dedicados à síntese das composições EB e CB [34, 35]. No entanto, a utilização destes compostos com cobre pela indústria cerâmica atual nos processos de decoração requer que seja feita uma avaliação prévia da sua estabilidade quando são incorporados em vidrados comerciais e submetidos às condições de processamento atualmente utilizadas.

Neste estudo pretende-se fazer esta avaliação através da síntese de um pigmento azul sem cobalto, utilizando como base as composições CE e CB, e analisar o seu desempenho quando utilizado em vidrados para decorar peças cerâmicas.

2. Procedimento Experimental

Para além do trabalho diretamente relacionado com os objetivos definidos, o estágio proporcionou o acompanhamento de todo o processo produtivo da Esmalglass, em especial a atividade que é realizada no laboratório, desde o controlo das matérias-primas e de todos os produtos comercializados, resolução de problemas, desenvolvimento de novos produtos, testes de normalização, entre outros ensaios. A integração na empresa incluiu também a adaptação à sua cultura, relacionamento com todos os colaboradores, serviços administrativos, etc.

Os pigmentos foram preparados a partir da calcinação de misturas de pós contendo sílica, compostos de cobre e carbonato de bário (formulações CB) ou carbonato de cálcio (formulações EB). Depois de uma etapa prévia de caracterização dos materiais iniciais, as misturas foram calcinadas utilizando-se diferentes ciclos térmicos. Os materiais obtidos foram de seguida moídos, adicionados em diferentes proporções a dois vidrados transparentes (V1 e V2) com composições distintas. Após a aplicação em substratos cerâmicos e cozedura a 1100 °C (misturas com vidrado V1) e a 900 °C (misturas com vidrado V2), foram seleccionadas as misturas que apresentavam a cor azul para a realização de testes adicionais que incluíram a medição da cor e ensaios de lixiviação de resistência ao fendilhamento e ao ataque químico.

2.1. Caracterização dos materiais iniciais

A caracterização dos materiais iniciais envolveu a realização de análises por difração de raios X (DRX) para identificação das fases cristalinas, determinações da distribuição de tamanhos de partículas por dispersão laser (DL), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para caracterização morfológica, análises químicas por espectroscopia de dispersão de energias (EDS) e análise dilatométrica (AD).

Nas análises por DRX foi utilizado um difractor *Pan Analytical-X'pert PRO* operando com a radiação $K\alpha$ emitida por uma ampola de Cu ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) e monocromatizada com filtro de níquel. A velocidade angular utilizada foi de $2^\circ 2\theta$ /minuto, numa gama de 0 a $80^\circ 2\theta$. A identificação das fases cristalográficas foi efetuada utilizando os dados do *Powder Diffraction File (PDF)* fornecidos pelo JCPDS / ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards / International Center for Diffraction Data ICDD*).

A distribuição de tamanhos de partícula por dispersão laser foi determinada recorrendo a um equipamento *Malvern Mastersizer*. Nestes ensaios foi utilizada uma suspensão pouco concentrada dos materiais em análise, após dispersão em ultrassons dos materiais em análise.

Para as observações por SEM foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento *Hitachi SU-70* equipado com um espectrómetro de dispersão de energias da marca *Bruker* e a operar com uma potencial de aceleração de 20 kV . Para estes ensaios as amostras foram fixadas com fita adesiva à base de carbono. Para evitar a acumulação de carga elétrica nas amostras durante as análises, estas foram revestidas com um filme de carbono usando um depositador de carbono *Emitech K950*.

As análises dilatométricas foram realizadas num dilatómetro *MTS DIL-24* com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A partir da curva dilatométrica obtida foi determinado o coeficiente de dilatação térmica e, no caso dos vidrados, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de amolecimento dilatométrico.

2.2. Obtenção dos pigmentos

Na preparação dos pigmentos foram utilizados pós de SiO_2 , BaCO_3 , CaCO_3 , CuO , $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, PbO e NaOH .

Para as formulações CB foram preparadas misturas de SiO_2 , BaCO_3 e CuO , numa proporção molar de 4:1:1. Em algumas destas misturas foi ainda adicionado como fundente 12,5 % em massa de PbO .

Para as formulações EB, foram preparadas misturas de SiO_2 , CaCO_3 e CuO numa proporção molar de 4:1:1 e misturas de SiO_2 , CaCO_3 e $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ numa proporção molar de 4:1:0,5. O fundente adicionado a estas misturas foi o NaOH , numa concentração de 2 % ou 3,4 % em massa.

Após a mistura a seco em moinho de bolas durante 20 minutos, as misturas foram colocadas em cadinhos de alumina e calcinados num forno elétrico *Termolab*, modelo M.L.M. a diferentes temperaturas, durante diferentes tempos de patamar. A velocidade de aquecimento utilizada nestes os ensaios foi de 10 °C/min. O material calcinado foi posteriormente moído a seco durante 15 minutos em moinho de bolas a operar com uma rotação de 3000 rpm. A seqüência destas etapas é representada esquematicamente na figura 16.

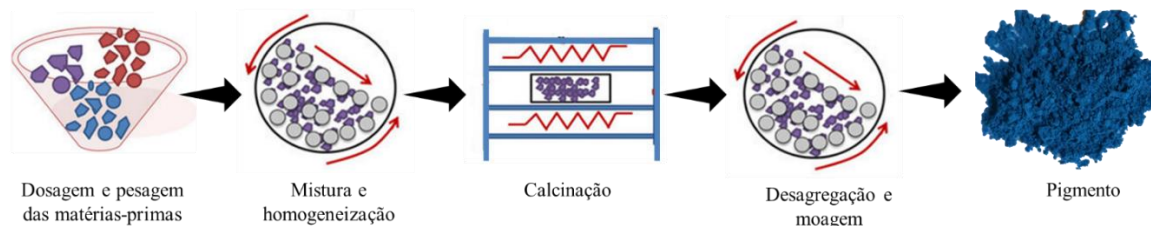


Figura 16- Sequência das etapas realizadas para a síntese dos pigmentos.

Para caracterizar os pigmentos obtidos foram utilizadas as técnicas descritas na secção 2.1 e realizadas medidas da cor e ensaios de lixiviação. Nas medidas colorimétricas foi utilizado um colorímetro *Chroma Meter CR-300*, da *Minolta* (figura 17).



Figura 17- Colorímetro Chroma Meter, CR-300.

Os ensaios de lixiviação tiveram como objetivo avaliar a toxicidade do pigmento e foram realizados de acordo com a norma DIN 38414 S4 [42]. Para o efeito, foram utilizadas amostras com 50 g de pigmento, às quais foi adicionado um volume de 500 ml de água destilada. Após agitação da suspensão resultante durante 24 horas com uma velocidade de 0,5 rpm, a fração sólida foi separada do eluato por filtração. A concentração de cobre no eluato foi posteriormente determinada espectroscopia de absorção atômica.

2.3. Aplicação dos pigmentos em vidrados

2.3.1. Ensaio preliminares

Para avaliar a estabilidade da cor conferida pelos pigmentos obtidos, cada uma das formulações após calcinação e moagem foi misturada com um vidro incolor transparente, aplicada num substrato cerâmico e cozida às temperaturas de 1100 °C e 900 °C.

Para cada uma das temperaturas de cozedura foi utilizado um vidro obtido a partir da mistura de duas fritas transparentes produzidas pela Esmalglass e caulino d'Arvor fornecido pela empresa *Imerys*. À mistura foi ainda adicionado CMC e desfloculante, tripolifosfato de sódio (tabela 3).

A composição dos vidrados (tabela 3) V1 (utilizado nos testes com cozedura a 1100 °C) e V2 (utilizado nos testes com cozedura a 900 °C) foi definida após a realização de um conjunto de testes prévios em que foram avaliadas as características de diferentes formulações durante a vidragem e após cozedura. De referir que em todos os ensaios foram usados substratos cerâmicos fornecidos por um cliente da Esmalglass que os utiliza na produção de revestimento por monocozedura a 1100 °C. No caso das composições cozidas a 900 °C, os substratos foram previamente cozidos até 1100 °C num forno elétrico *Nannetti CVKN-S*.

Tabela 3 - Composição dos vidrados utilizados no trabalho. Percentagens em massa.

Constituinte	Vidrado V1	Vidrado V2
Fritas	75 % frita F1A	71,25 % frita F2B
	15 % frita F1B	23,75 % frita F2B
Caulino	10 %	5 %
CMC	0,2 % (*)	0,28 % (*)
Desfloculante	0,2 % (*)	0,23 % (*)

(*) Valor relativamente à massa da mistura das fritas com o caulino.

Para a preparação dos vidrados foram doseados todos os componentes nas proporções pretendidas, aos quais se adicionou 40 % de água. De seguida a mistura foi moída durante 50 minutos utilizando um equipamento *Macchine Macina Smalto* (figura 18).



Figura 18 - Moinho *Macchine Macina Smalto*.

Os vidrados corados foram obtidos através da adição de 1 % e 6 % de pigmento e mistura durante 2 minutos. Antes da aplicação das suspensões no substrato cerâmico, foi

ajustada a densidade e a viscosidade das mesmas através da adição de água e defloculante até se obter, respetivamente, 1700 g/L e 20 segundos com taça Ford Ø 4 mm. Nestes ensaios preliminares, a aplicação dos vidrados nas peças cerâmicas foi realizada utilizando uma cacharreta, de forma a cobrir faixas ao longo das peças e criar um depósito homogéneo na superfície do suporte com e sem engobe. Posteriormente as peças foram submetidas a cozedura num forno elétrico *Nannetti CVKN-S* até 900 °C ou 1100 °C, utilizando um ciclo térmico como o apresentado na figura 19.

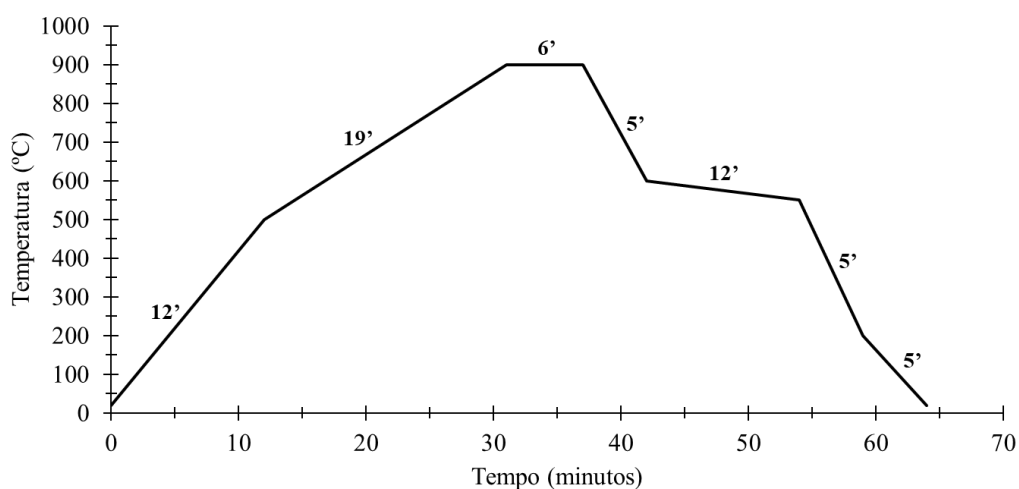


Figura 19 - Curva de cozedura utilizado para os ensaios realizados a 900 °C.

2.3.2. Ensaio finais

Com base nos resultados dos ensaios preliminares, foi selecionado o vidrado corado com 6 % de pigmento que apresentava a cor azul mais intensa e aplicado por pulverização em substratos cerâmicos com engobe (figura 20). A alteração do processo de vidragem obrigou a um ajuste prévio da densidade e viscosidade da suspensão com a adição de água e defloculante até serem atingidos os valores de, respetivamente, 1500 g/l e 15 segundos medidos com taça Ford Ø 4 mm.



Figura 20 - Decoração por pulverização com o vidro corado.

As peças vidradas foram de seguida cozidas num forno elétrico *Nannetti CVKN-S* e submetidas a medição das coordenadas de cor, a microscopia eletrónica de varrimento e testes para determinar a resistência ao fendilhamento e ao ataque químico.

Os testes de resistência ao fendilhamento foram realizados segundo o definido na norma ISO 10545-11 [43]. As peças foram colocadas num autoclave a 153 °C em que a pressão foi gradualmente aumentando até 500 kPa. Após 2 horas na pressão máxima, foi aplicada com um pincel durante 1 minuto uma solução aquosa de azul metileno na superfície das peças para tornar visível a presença de eventuais fissuras.

A resistência química do vidro corado foi determinada em meio ácido e de acordo com a norma ISO 10545-13 [44]. Para baixas concentrações (L), utilizaram-se os ácidos clorídrico (3 % v/v) e cítrico (100 g/L). Para concentrações elevadas (H), utilizaram-se os ácidos clorídrico (18 % v/v) e láctico (5 % v/v). Nestes ensaios foram usados cilindros de plástico com diâmetro aproximado de 25 mm em contacto com a superfície do vidro, cuidadosamente vedados com plasticina, e contendo as soluções ácidas durante quatro dias (no caso do ataque com ácido clorídrico) ou 24 horas (para os restantes ácidos). Após este período, foi retirado o cilindro, lavada com água a superfície do vidro e validada a qualidade da superfície por inspeção visual. A classificação utilizada foi a seguinte:

- Classe GLA ou GHA: ausência de efeito visível;
- Classe GLB ou GHB: nítida modificação de aspeto;
- Classe GLC ou GHC: perda parcial ou total da superfície original.

De acordo com a norma utilizada, uma ligeira modificação de tom do vidro não é considerada ataque químico.

Através da adição de um veículo orgânico comercial apropriado a uma mistura do pigmento com 20 % em massa de fritas, foram também preparadas tintas para a produção de decalques por serigrafia e para pintura com pincel. As tintas obtidas foram utilizadas para decorar (por aplicação dos decalques e a pintura de filetes) peças vidradas de porcelana e submetidas a um ciclo de cozedura de 3º fogo.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos materiais iniciais

Nas figuras 21 e 22 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós iniciais de SiO_2 , BaCO_3 , CaCO_3 , CuO e $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ utilizados na síntese por calcinação dos pigmentos. Como se pode verificar, em cada amostra apenas foi identificada uma fase cristalina, cuja composição química coincide com a do composto testado.

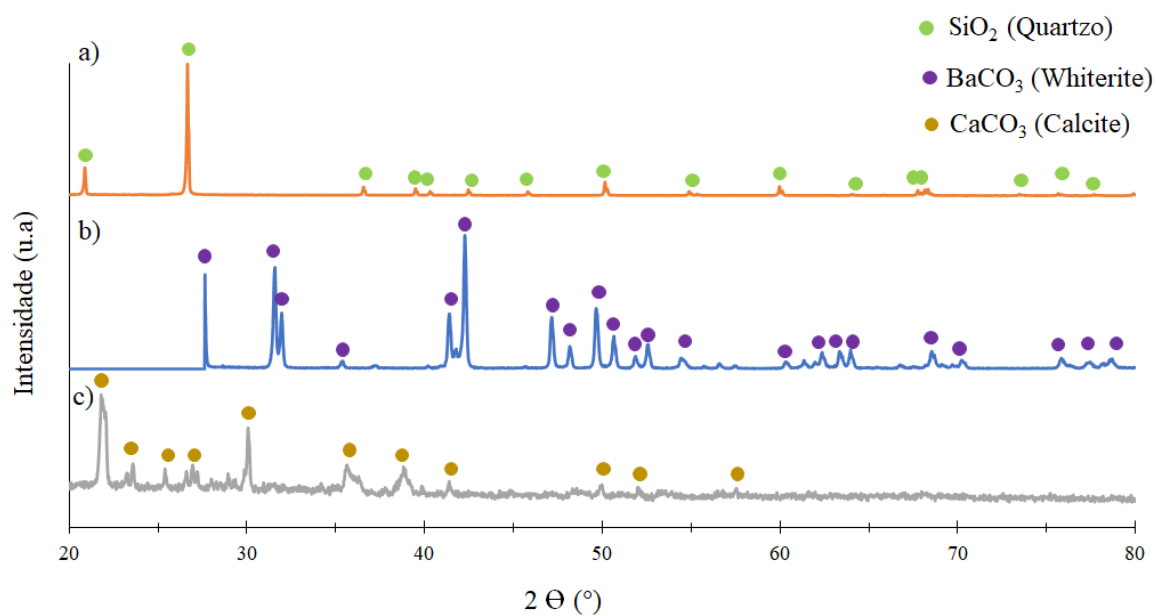


Figura 21 - Difratogramas de raios X dos pós iniciais de a) SiO_2 , b) BaCO_3 e c) CaCO_3 utilizados na síntese dos pigmento.

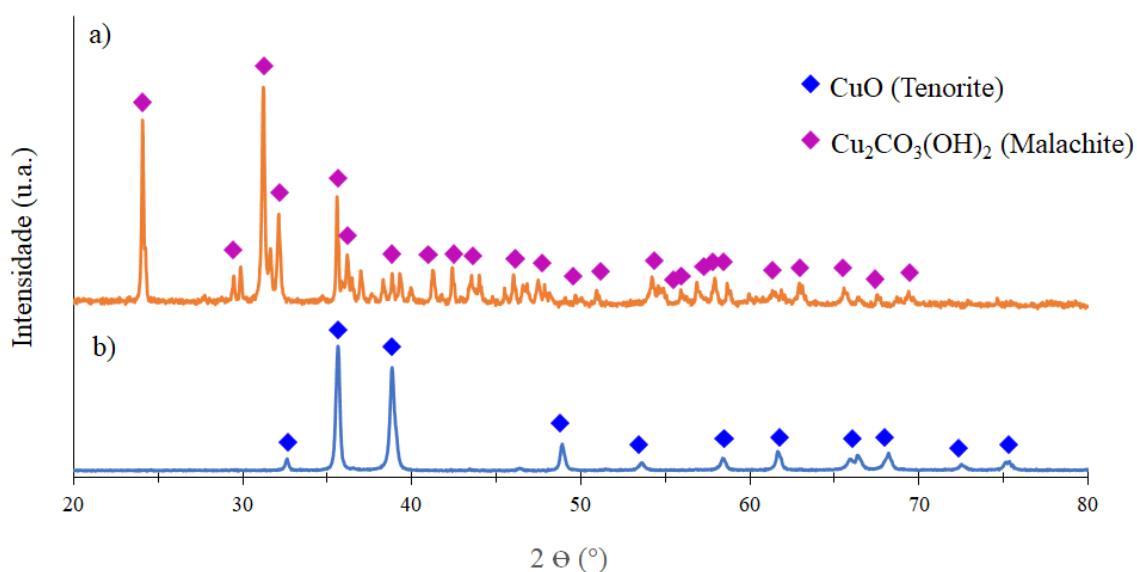


Figura 22 - Difractogramas de raios X dos pós iniciais de a) CuO e b) Cu₂CO₃(OH)₂ utilizados na síntese dos pigmentos.

Estes resultados são consistentes com os obtidos nas análises químicas por EDS efetuadas. Em todas as amostras foi detetada a presença dos elementos constituintes (exceto o hidrogénio, que não é detetável por esta técnica) das fases identificadas por DRX. De referir que nas amostras de SiO₂, CuO, NaOH e PbO (figura 23) foi também detetado a presença de carbono, que é justificada pela utilização da película adesiva para suportar as partículas e do filme depositado na superfície das amostras para evitar a acumulação de carga elétrica durante as análises, ambos ricos neste elemento.

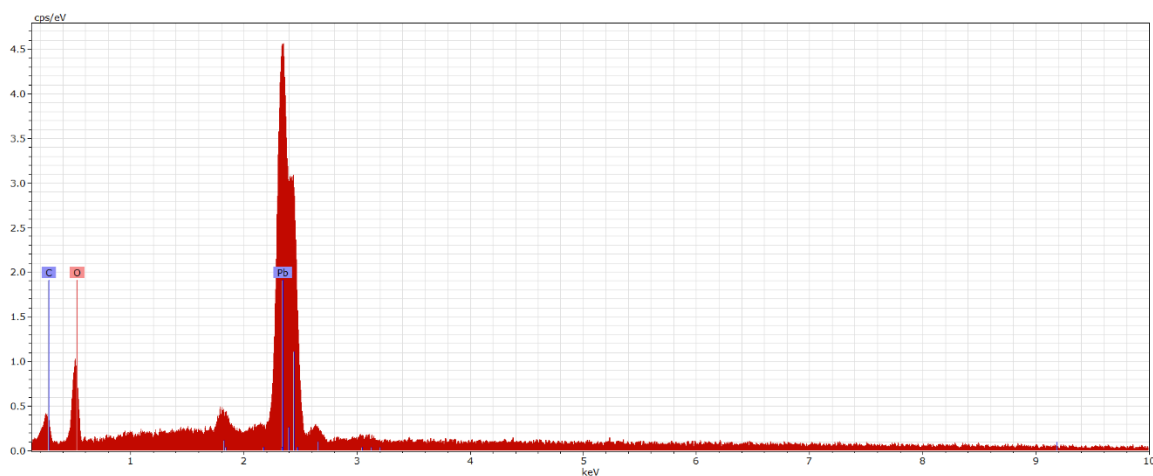


Figura 23 - Espectro obtido por EDS nos pós iniciais de PbO.

Outro parâmetro que foi determinado foi o tamanho de partícula através de técnicas de dispersão laser. Os resultados obtidos (tabela 4) para a sílica, carbonatos de cálcio e bário e compostos de cobre mostraram que estes materiais apresentavam tamanhos médios entre 1,6 μm (para SiO_2) e 12,4 μm (para BaCO_3). O óxido de chumbo e o hidróxido de sódio foram utilizados na forma de partículas com formas irregulares com cerca de 3 mm e micropérolas com cerca de 0,3 mm de diâmetro, respectivamente (figura 24).

Tabela 4 - Tamanho médio de partícula dos compostos iniciais utilizados na síntese dos pigmentos.

Composto	Tamanho médio de partícula
SiO_2	1,6 μm
BaCO_3	12,4 μm
CaCO_3	3,1 μm
CuO	5,7 μm
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	11,4 μm
PbO	3 mm
NaOH	0,3 mm

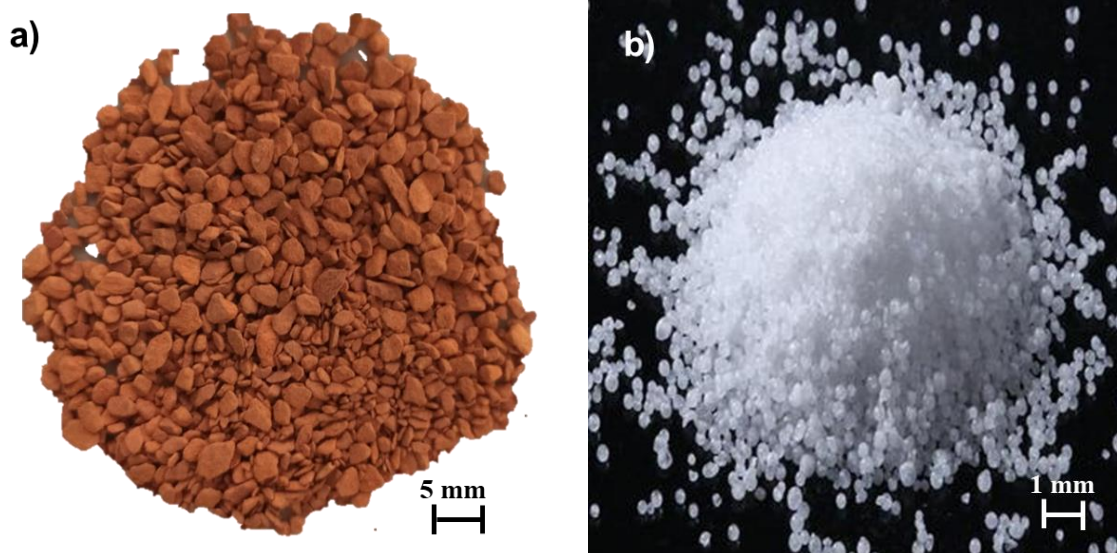


Figura 24- Imagens do a) óxido de chumbo e b) hidróxido de sódio utilizados na síntese dos pigmentos.

Na tabela 5 e 6 é apresentada a composição química das fritas transparentes utilizadas na preparação dos vidrados e os respectivos valores do coeficiente médio de expansão térmica entre 50 °C e 400 °C ($CET_{50^{\circ}C-400^{\circ}C}$), da temperatura de transformação vítrea (T_g) e da temperatura de amolecimento dilatométrico (T_a).

Como se pode verificar, as fritas F2A e F2B apresentam temperaturas T_g e T_a inferiores às das fritas F1A e F1B, o que é consistente com o menor teor de sílica e a maior percentagem de óxidos de elementos que atuam como fundentes, como potássio, sódio, boro e o chumbo. Por esta razão, as fritas F1A e F1B foram utilizadas na formulação do vidrado V1 (que será utilizado nos ensaios com uma temperatura de cozedura de 1100 °C), enquanto as outras duas fritas foram utilizadas na formulação do vidrado V2 (que será utilizado nos ensaios com uma temperatura de cozedura de 900 °C).

Tabela 5- Composição das fritas utilizadas no trabalho. Percentagens em massa. Valores fornecidos pelo produtor.

Óxido	Fritas			
	F1A	F1B	F2A	F2B
SiO ₂	64 - 66	61 - 63	56-58	49-51
K ₂ O	1 - 3	---	3-5	3-5
Na ₂ O	---	---	1-3	6-8
CaO	16 -18	13 -15	9-11	8-10
MgO	1 - 3	---	---	---
BaO	---	---	2-4	---
Al ₂ O ₃	3 - 5	6 - 8	5-7	17-19
ZnO	9 - 11	8 - 10	9-11	---
PbO	---	---	2-4	---
B ₂ O ₃	---	1 - 3	4-6	9-11
P ₄ O ₁₀	---	3 - 5	---	---

Tabela 6- Algumas características das fritas utilizadas no trabalho. Valores fornecidos pelo produtor.

Fritas	CET _{50-400°C} (x10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	Tg (°C)	Ta (°C)	Resistência ao ataque químico (norma ISO 10545-13)
FT1A	80,6	840	1030	GLA
FT1B	60,7	860	1020	GLA
FT2A	64,0	628	749	GLA
FT2B	76,3	608	678	GLA

Todas as fritas apresentaram uma estrutura amorfa, originando difratogramas de raios X com um máximo pouco definido para valores 2θ de aproximadamente 25° (característico de organização atômica a curta distância) e ausência de máximos de difração bem definidos. Como exemplo, é apresentado na figura 25 o difratograma obtido para a frita F1A.

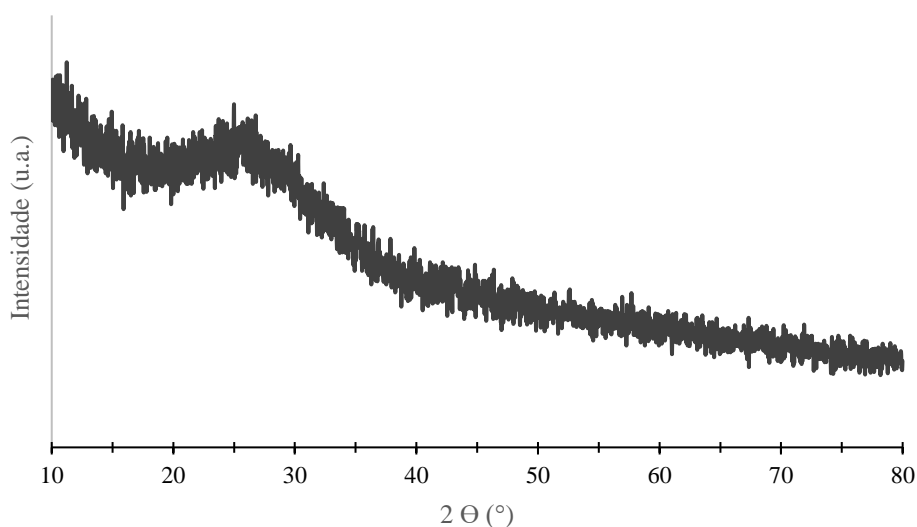


Figura 25- Difratograma de raios X da frita F1A.

Pelo contrário, a análise por DRX do caulino (figura 26) permitiu identificar três fases cristalinas: caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) como fase maioritária, moscovite ($\text{KAl}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e quartzo (SiO_2). O tamanho médio de partícula obtido desta matéria-prima foi aproximadamente $2\ \mu\text{m}$.

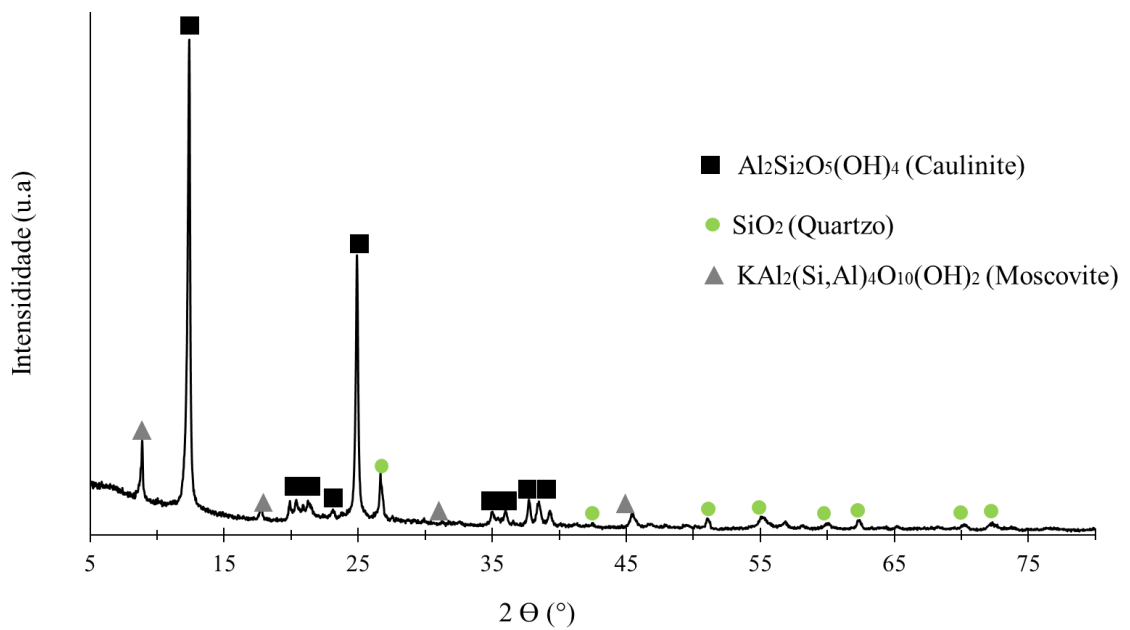


Figura 26- Difratoograma de raio X do caulino.

A figura 27 apresenta a curva dilatométrica do substrato cerâmico após cozedura a 1100 °C. Depois de uma fase inicial de expansão a uma taxa praticamente constante (correspondente a um valor médio de CET entre 50 °C e 400 °C de $76,3 \times 10^{-7} \text{ C}^{-1}$), a curva obtida mostra aumento súbito deste valor a cerca de 573 °C devido à transformação reversível do quartzo alfa em quartzo beta.

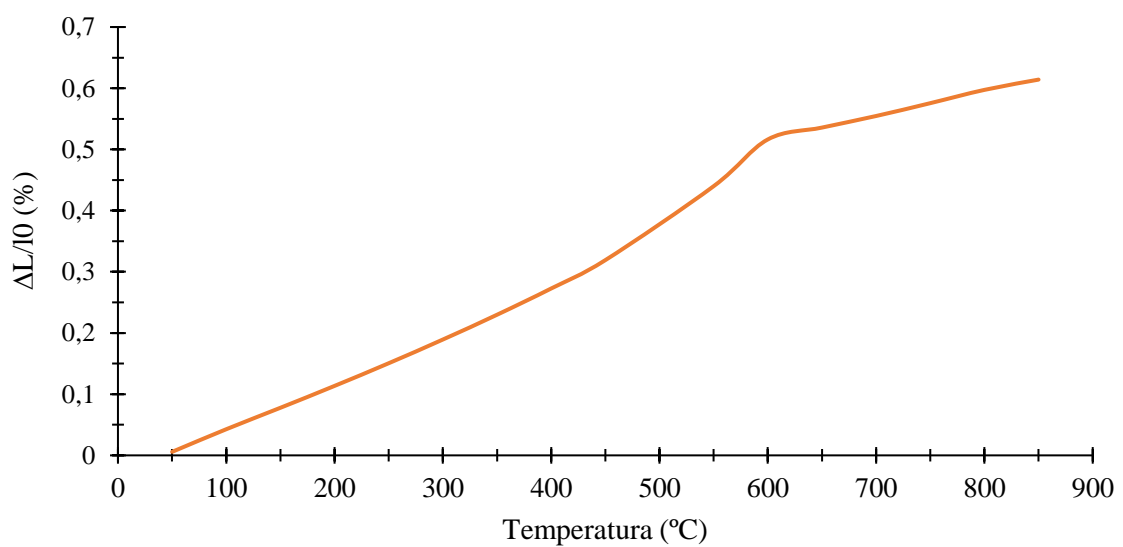


Figura 27- Curva dilatométrica do substrato cerâmico.

3.2. Vidrados

Na figura seguinte são apresentadas as curvas dilatométricas dos vidrados V1 e V2 utilizados neste trabalho. Como se pode constatar, ambos apresentam uma variação das dimensões com a temperatura praticamente linear até cerca de 500 °C, temperatura a partir da qual ocorre uma primeira inflexão da curva que define a temperatura de transição vítrea do vidro. A partir desta temperatura o comportamento mecânico do vidro evolui de um sólido rígido para um sólido viscoelástico até um valor máximo (apenas visível na curva do vidro V2) em que ocorre o amolecimento dilatométrico a partir do qual geralmente se considera que o vidro está fundido e se comporta como um líquido. Através destas curvas foram determinados os valores dos coeficientes de dilatação e as temperaturas de transição vítrea e de amolecimento dilatométrico da tabela 7. No caso do vidro V1, não foi possível determinar esta última temperatura porque o ensaio foi realizado apenas até 700 °C. No entanto, tendo em conta os valores de T_a das fritas, o amolecimento dilatométrico deverá ocorrer a temperaturas mais próximas de 1000 °C.

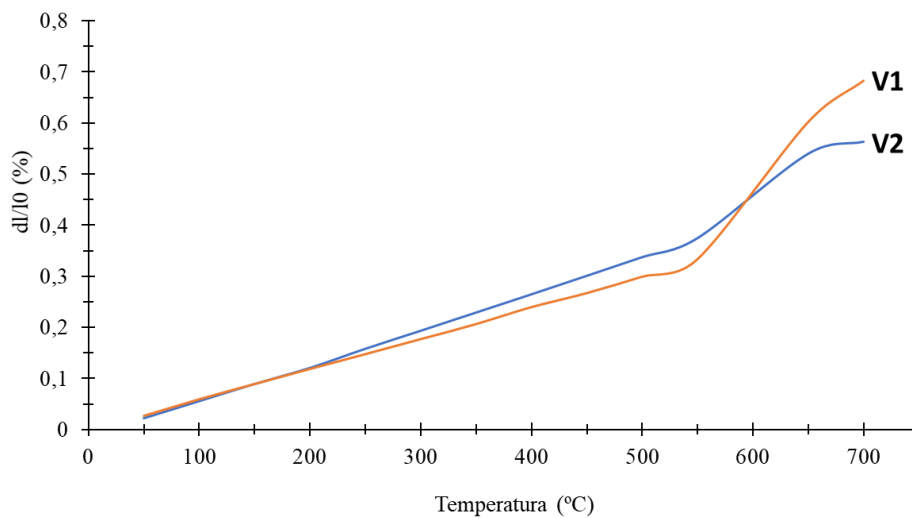


Figura 28 – Curvas dilatométricas dos vidrados utilizados no trabalho.

Tabela 7- Valores dos coeficientes de dilatação médio entre 50° e 400 °C, das temperaturas de transformação vítrea e das temperaturas de amolecimento calculadas a partir das curvas dilatométricas dos vidrados utilizados no trabalho.

Vidrado	$CET_{50-400^{\circ}C}$ ($\times 10^{-7} \text{ }^{\circ}C^{-1}$)	T_g (°C)	T_a (°C)
V1	60,9	545	---
V2	69,2	540	650

3.3. Pigmentos

3.3.1. Formulações CB

Na tabela 8 são apresentadas as composições e as condições de calcinação testadas para as formulações CB. Em todos os testes foram utilizadas as proporções de Si, Ba e Cu (na forma de SiO_2 , $BaCO_3$ e CuO , respetivamente) estequiométricas para se obter a fase $BaCuSi_4O_{10}$ (proporção molar 4:1:1). No caso das amostras CB1 a CB6, foi também adicionado à mistura 12,5 % de PbO . As temperaturas de calcinação testadas variaram desde 950 °C até 1500 °C e os tempos de residência a estas temperaturas variaram desde as 2 horas até às 20 horas.

Tabela 8 - Condições de síntese testadas para as formulações CB. Em todas as amostras foi utilizada uma proporção molar $SiO_2 : BaCO_3 : CuO$ igual a 4:1:1.

Amostra	PbO (% em massa)	Temperatura/ tempo cozadura	Cor do pigmento
CB1	12,5	950 °C/10 h	Azul esverdeado
CB2	12,5	950 °C/16 h	Azul esverdeado
CB3	12,5	1200 °C/2 h	Verde com algumas partículas azuis
CB4	12,5	1200 °C/4 h	Verde com algumas partículas azuis
CB5	12,5	1200 °C/6 h	Preto e com algumas partículas azuis
CB6	12,5	1500 °C/10 h	Azul com algumas partículas escuras
CB7	--	1200 °C/10 h	Verde
CB8	--	1500 °C/10 h	Verde
CB9	--	1500 °C/20 h	Verde

Deste conjunto de ensaios, apenas as amostras com PbO apresentaram partículas com a cor azul, o que confirma a importância da presença deste fundente na formação do pigmento por calcinação [50]. Apesar da quantidade de material com a cor azul aumentar com o tempo e a temperatura de calcinação, a amostra CB6 ainda apresentou uma coloração heterogênea (figura 29), o que indica que a homogeneidade química da amostra não foi completamente alcançada após a calcinação a 1500 °C durante 10 horas. Isto é consistente com os resultados de DRX obtidos na amostra CB6 (figura 30) que mostraram a presença de várias fases cristalinas: a fase CB ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$), quartzo (SiO_2) e *scottyite* ($\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Esta última fase é referida em alguns estudos dedicados à síntese de pigmentos azuis com cobre, sendo frequentemente designada por azul chinês escuro (CDB) [45], porque apresenta uma tonalidade azul mais escura do que a fase CB ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$).

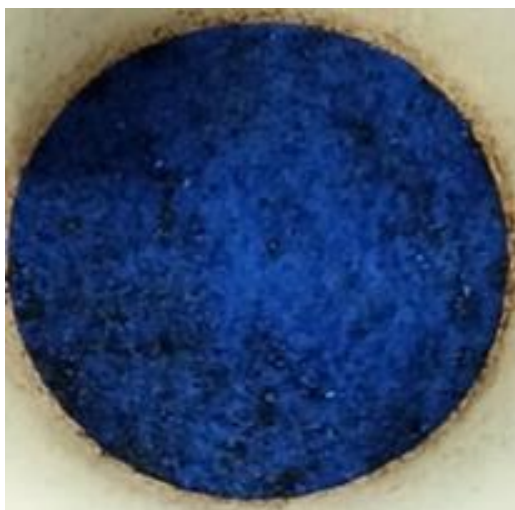


Figura 29 - Pigmento CB6 após calcinação.

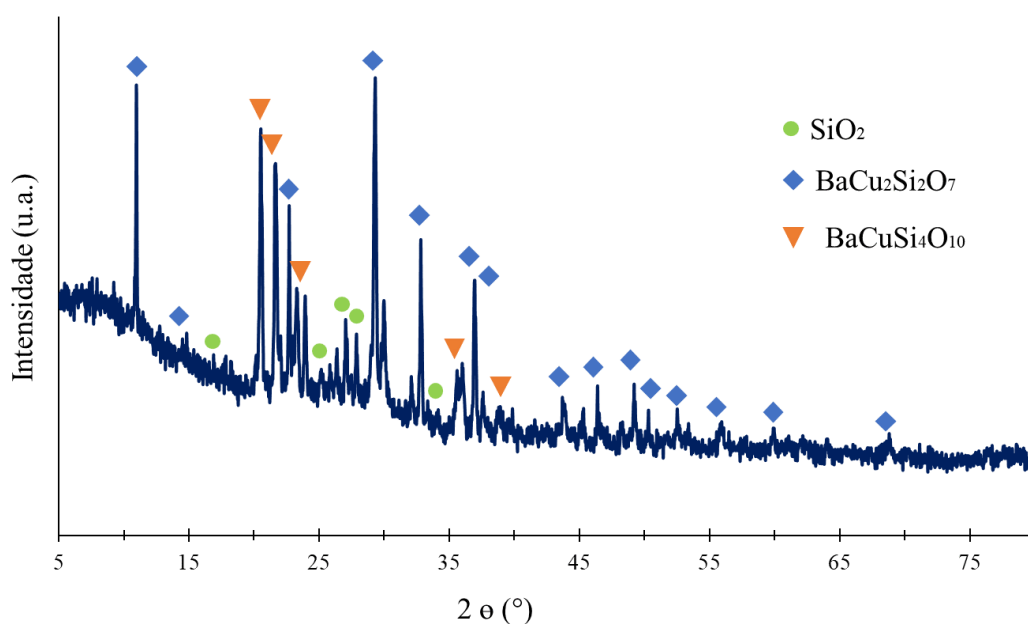


Figura 30 - Difratoograma de raios X da amostra CB6 após calcinação.

Após moagem, o pigmento CB6 apresentou uma cor azul uniforme, partículas com forma irregular (figura 31) e uma distribuição de tamanhos aproximadamente unimodal (figura 32), sendo o valor médio de 8,6 μm . Porém, os ensaios preliminares realizados utilizando vidrados V1 e V2 com 1 % e 6 % deste pigmento mostraram que a cor inicialmente azul da mistura originava sempre vidrados com coloração verde após a cozedura a 1100 $^{\circ}\text{C}$ ou a 900 $^{\circ}\text{C}$. De referir que esta tonalidade foi também exibida após cozedura por todas as misturas dos vidrados com as restantes amostras CB. Isto sugere que o pigmento obtido não é estável durante a cozedura de ambos os vidrados, decompondo-se e originando a cor verde típica da presença de iões Cu^{2+} na rede do vidro.

Para confirmar esta hipótese, foi preparada uma mistura do vidro V2 com CuO numa quantidade de Cu equivalente à adição de 6 % de CB6. Como é mostrado na figura 33, esta composição desenvolveu, após cozedura a 900 $^{\circ}\text{C}$ uma tonalidade verde semelhante à exibida pela amostra com 6 % de CB6, o que é consistente com a presença de quantidades semelhantes de iões Cu^{2+} em ambos os vidrados e com a decomposição completa do pigmento CB6 durante a cozedura.

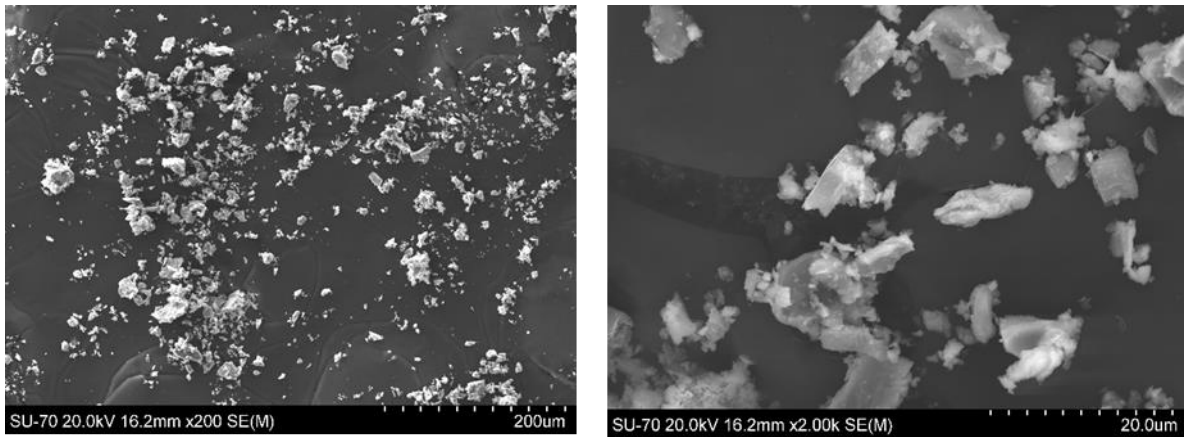


Figura 31 - Imagens obtidas por SEM da amostra CB6 após calcinação e moagem.

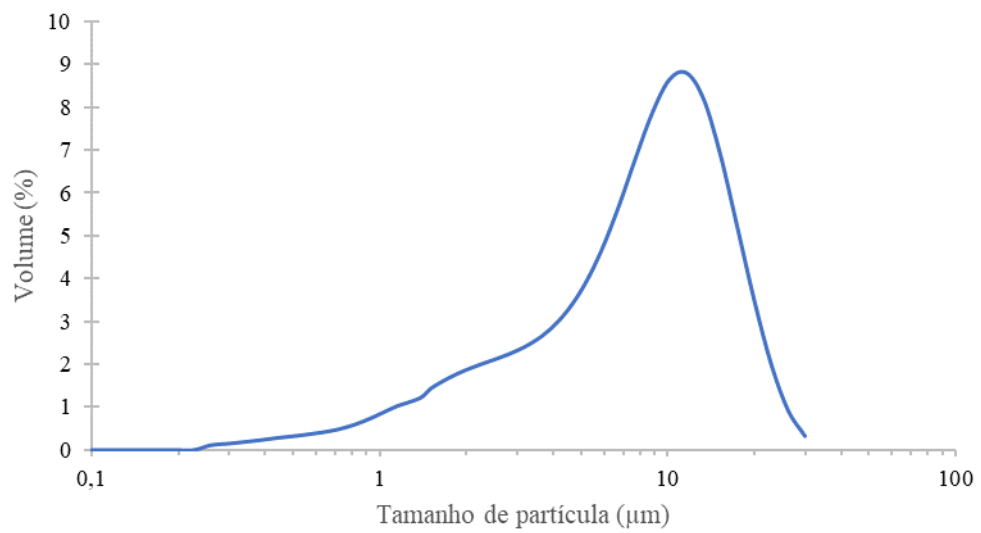


Figura 32 - Curva de distribuição granulométrica do pigmento CB6 após moagem.

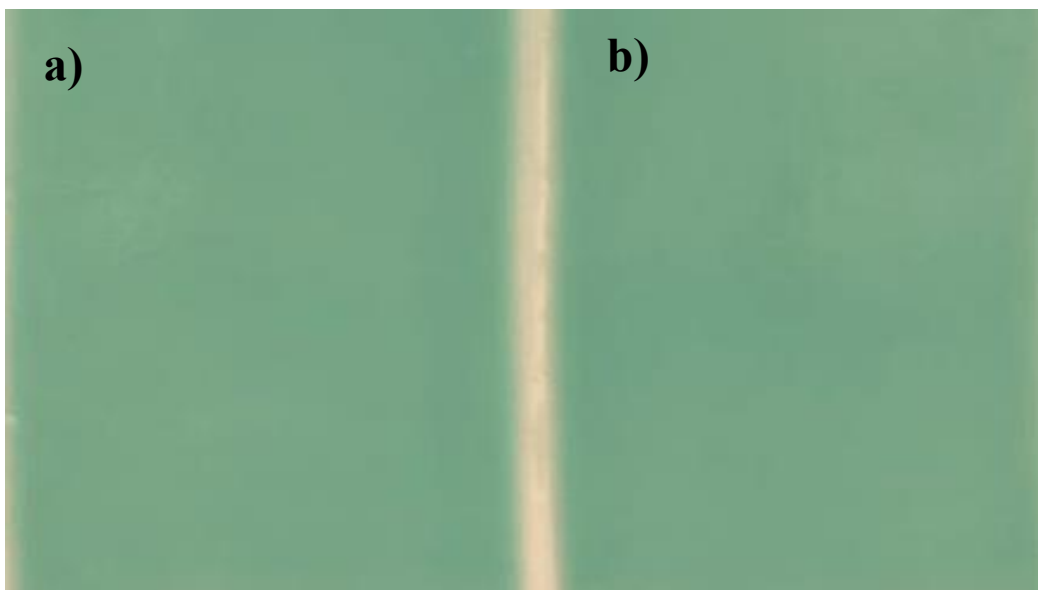


Figura 33 - Misturas após cozedura a 900 °C do vidro V2 com quantidades iguais de Cu adicionado na forma de a) 6% de pigmento CB6 e b) CuO.

Um resultado que merece ser discutido é a reduzida temperatura em que ocorreu a decomposição do calcinado CB6 relativamente à sua temperatura de síntese (1500 °C). De facto, a obtenção de vidrados verdes após a cozedura a 900 °C mostra que o EB8 não é estável no seio da matriz vítrea a esta temperatura e que o vidro tem um papel importante no processo de decomposição do pigmento, reduzindo substancialmente a temperatura a que este fenómeno ocorre.

3.3.2. Formulações EB

As composições e condições de síntese testadas para as formulações EB são apresentadas na tabela 9. Em todos os testes foi utilizada uma proporção de Si, Ca e Cu iguais às proporções estequiométricas da fase EB ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). O composto de Cu utilizado nas amostras EB1 a EB4 foi CuO e as proporções molares dos reagentes SiO_2 : CaCO_3 : CuO foi de 4:1:1. Nas amostras EB5 a EB11 foi utilizado $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e as proporções molares SiO_2 : CaCO_3 : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ foi de 4:1:0,5. Às misturas foi ainda adicionado NaOH, numa quantidade de 2 % às amostras EB1 a EB4 e 3,4 % às restantes amostras. As temperaturas de calcinação variaram desde 850 °C a 1250 °C e os tempos de patamar desde 2 horas a 16 horas.

Tabela 9 - Condições de síntese testadas para as formulações EB. Nas amostras EB1 a EB4 foi utilizada uma proporção molar SiO_2 : CaCO_3 : CuO igual a 4:1:1. Nas restantes amostras foi utilizada uma proporção molar SiO_2 : BaO : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ igual a 4:1:0,5.

Amostra	NaOH (% em massa)	Temperatura/ tempo cozedura	Cor do pigmento
EB1	2	850 °C/2 h	Cinza claro
EB2	2	950 °C/2h	Verde com algumas partículas azuis
EB3	2	1050 °C/2h	Verde
EB4	2	1250 °C/2h	Verde
EB5	3,4	850 °C/2 h	Cinza claro
EB6	3,4	950 °C/2 h	Azul esverdeado
EB7	3,4	950 °C/10h	Azul com algumas partículas verdes
EB8	3,4	950 °C/16h	Azul
EB9	3,4	1050 °C/2 h	Azul e com partículas cinza escuro
EB10	3,4	1200 °C/10h	Verde escuro
EB11	3,4	1250 °C/2 h	Cinza escuro

Das calcinações efetuadas, apenas a amostra EB8 exibiu uma cor azul uniforme (figura 34), indicativa da conversão quase completa dos reagentes no sentido da formação da fase EB. Isto é confirmado pela análise por DRX realizada para esta amostra (figura 35), que permitiu identificar a presença das fases cristalinas $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ e SiO_2 , esta última em quantidades muito pequenas, considerando a altura relativa dos máximos de difração).



Figura 34 - Pigmento EB8 após calcinação.

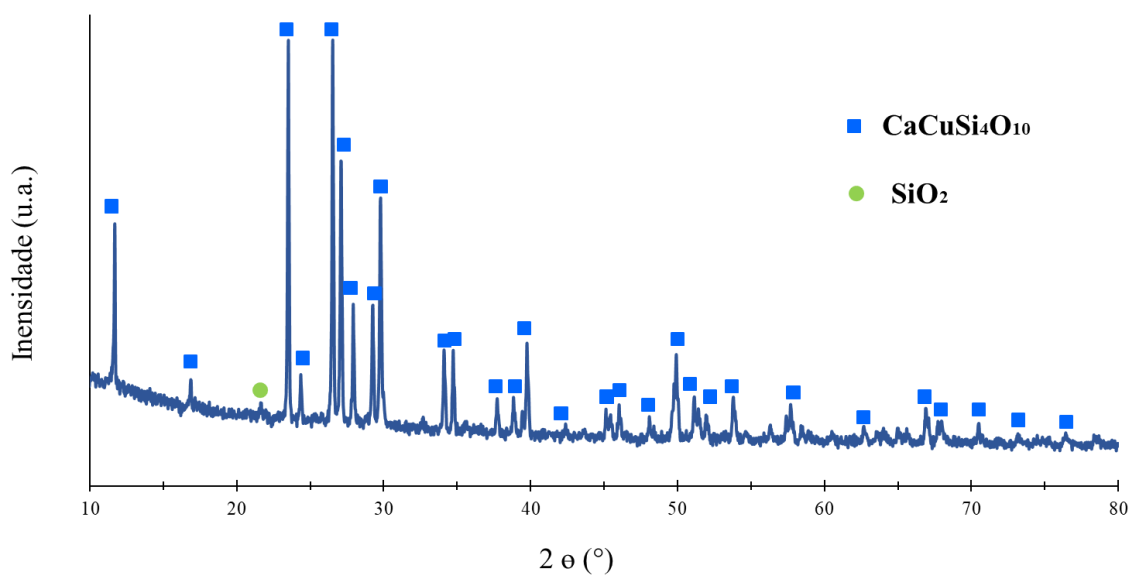


Figura 35 - Difratoograma de raios X da amostra EB8 após calcinação.

Após moagem, a amostra EB8 apresentou uma distribuição granulométrica unimodal com valor médio de 14,4 μm (figura 36) e partículas com formas relativamente irregulares (figura 37). A cor permaneceu azul bastante intensa (figura 38), originando um elevado valor da coordenada correspondente ao azul (b^* negativo e igual a -46,74) e um valor reduzido da coordenada a^* (-5,93). O valor da coordenada L obtida nestas medições foi 54,21 (figura 39).

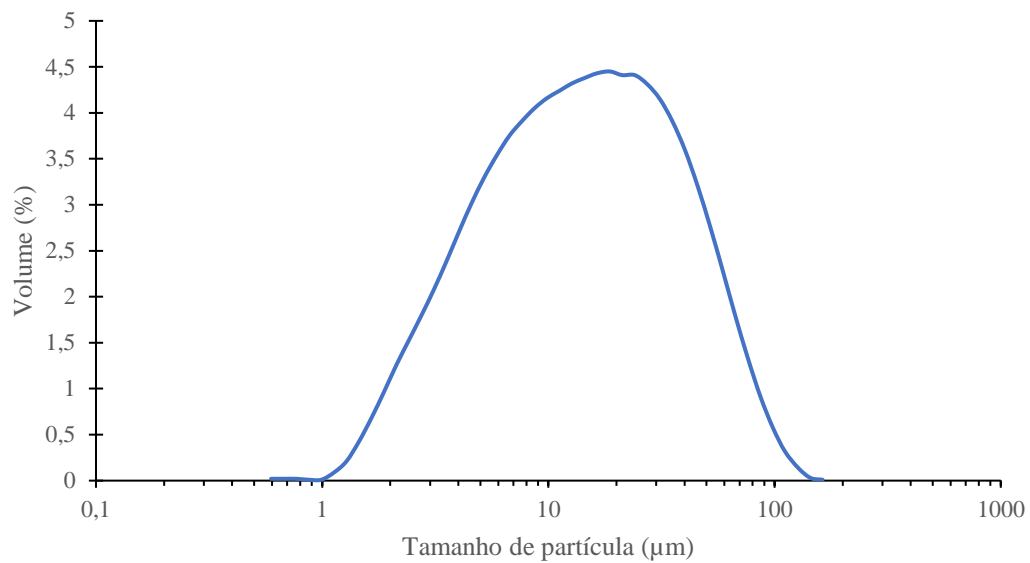


Figura 36 - Curva de distribuição granulométrica do pigmento EB10 após moagem.

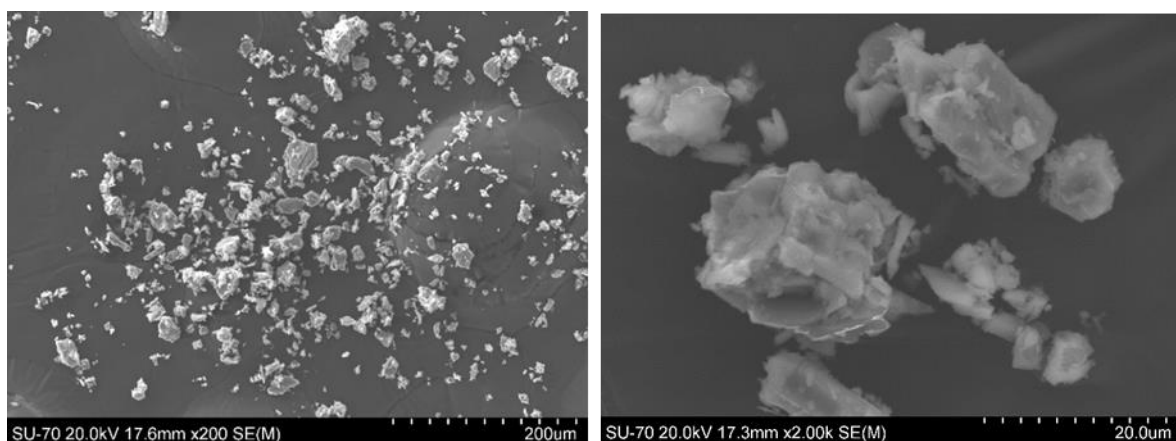


Figura 37 - Imagens obtidas por SEM da amostra EB8 após calcinação e moagem.



Figura 38 - Amostra EB8 após calcinação e moagem.

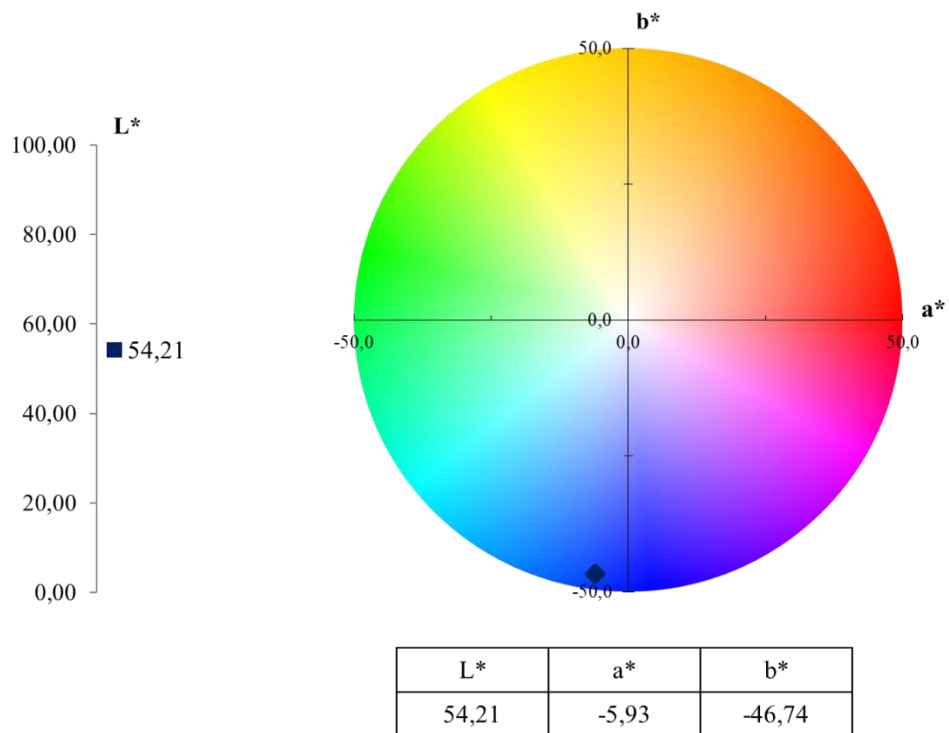


Figura 39 - Coordenadas colorimétricas da amostra EB8 após calcinação e moagem.

Outro parâmetro avaliado foi a toxicidade do pigmento através de ensaios de lixiviação que permitiram verificar que a concentração de Cu no eluato era de 0,019 mg/l, valor muito inferior ao limite de 2 mg/l definido pela norma. Importa lembrar que os

pigmentos são adicionados em concentrações reduzidas (no máximo até 10 % em massa) às matrizes a colorir (vidrados ou pastas cerâmicas) e que estas são posteriormente submetidas a ciclos térmicos que favorecem a imobilização das espécies potencialmente perigosas, reduzindo ainda mais a quantidade de Cu que é efetivamente lixiviada das peças cerâmicas.

Relativamente à estabilidade dos pigmentos calcinados, quando adicionados a vidrados e submetidos a cozedura, os ensaios preliminares realizados mostraram que apenas a mistura da amostra EB8 com o vidro V2 originava a coloração azul após cozedura a 900 °C, tendo por isso sido selecionada para os ensaios finais. Todas as restantes misturas originaram vidrados com cor verde semelhante à obtida nos testes com as formulações CB. De realçar que mesmo a mistura de EB8 com o vidro V1 apresentou uma alteração da cor, inicialmente azul para verde, durante a cozedura a 1100 °C, o que mostra que o pigmento EB8 não é estável a esta temperatura. Isto é consistente com o facto de nenhum dos calcinados obtidos a temperaturas superiores a 1050 °C exibir a cor azul.

3.4. Ensaio finais

Para avaliar o efeito da quantidade do pigmento EB8 na saturação da cor exibida pelo vidro após cozedura, foram preparadas misturas do vidro V2 com diferentes quantidades de pigmento. Após aplicação num substrato e cozedura a 900 °C (figura 40) foram determinadas as coordenadas da cor exibida por cada uma das misturas (tabela 10). Para comparação são apresentadas na figura 41 as cores típicas exibidas por vidrados transparentes com 1 % e 4 % em massa de pigmento comercial CoSiO_3 [52].

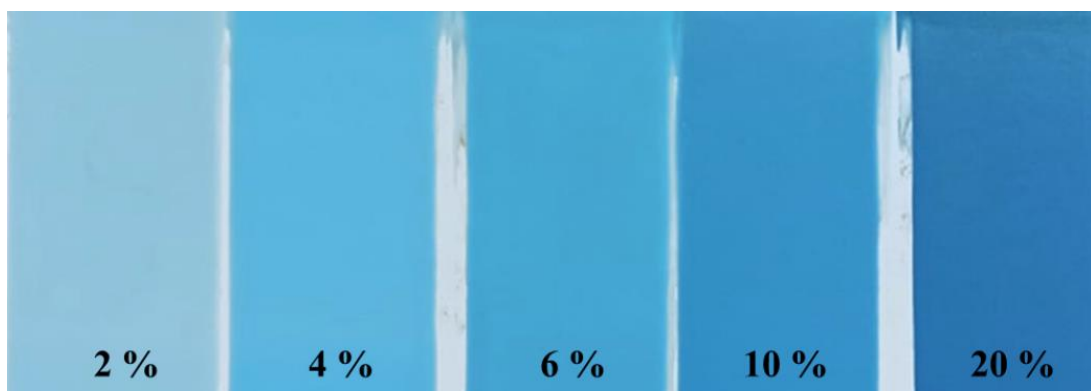


Figura 40 – Vidrado V2 com quantidades crescentes do pigmento EB8 aplicado num substrato cerâmico cozido a 900 °C.

Tabela 10 - Valores das coordenadas CIELab da cor exibida pelo vidrado V1 cozido com diferentes percentagens de pigmento EB8.

EB (%)	L*	a*	b*
2	79,7	-9,3	-8,6
4	71,5	-14,1	-16,3
6	66,2	-14,8	-19,5
10	59,5	-12,7	-22,9
20	51,2	-7,3	-23,8

Em termos qualitativos, verifica-se que o aumento da quantidade relativa de EB8 origina um aumento da saturação da cor azul, sendo necessária a adição de 20 % deste pigmento para obter uma tonalidade próxima da referência com 1 % de CoSiO_3 . Em termos quantitativos, esta menor ação corante do pigmento EB8 relativamente ao pigmento com cobalto é demonstrado pelos valores relativamente elevados de diferença de cor ΔE dos vidrados corados (tabela 11). Apesar da diminuição progressiva de ΔE com a quantidade de EB8, o valor deste parâmetro ainda é elevado para 20 % de pigmento. Isto limita a intensidade da cor azul que é possível obter com o pigmento desenvolvido. No entanto, esta limitação pode ser ultrapassada com misturas do pigmento e compostos contendo cobalto, permitindo uma diminuição da quantidade necessária destes últimos para se obter vidrados com cor azul muito saturada.

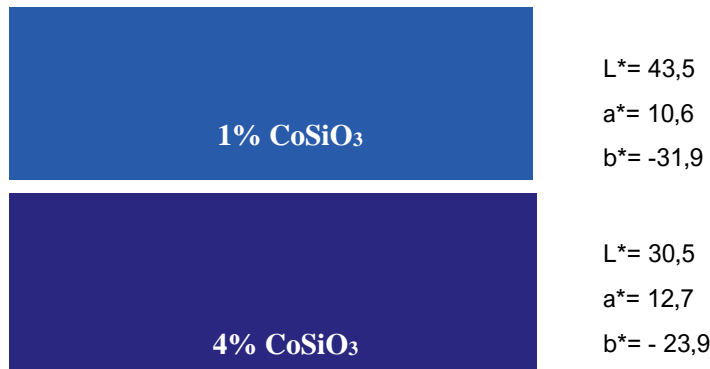


Figura 41 - Cores típicas e coordenadas CIELab de vidrados transparentes com 1 % e 4 % em massa de pigmento comercial CoSiO₄ [46].

Tabela 11 – Diferenças de valores das coordenadas de cor L*, a* b* e ΔE do vidro V1 com diferentes quantidades de pigmento EB8 relativamente à referência com 1% de CoSiO₃.

EB (%)	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
2	36,2	-19,9	23,3	47,4
4	28,0	-24,7	15,6	40,5
6	22,7	-25,4	12,4	36,3
10	16,0	-23,3	9,0	29,7
20	7,7	-17,9	8,1	21,1

Na figura 42 são apresentadas algumas peças vidradas por pulverização com a mistura do vidro V2 com 6 % em massa do pigmento EB8 e cozidas a 900 °C (figura 40).



Figura 42 - Peças vidradas com a mistura de 6% em massa do pigmento EB8 e vidro V2 e cozidas a 900 °C.

O vidro V2 é transparente e brilhante, mas com a adição do pigmento adquire uma textura mais rugosa e alguma opacidade devido aos cristais de $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, cuja presença foi confirmada por SEM. No caso do vidro sem pigmento, a camada é homogénea com algumas bolhas no seu interior, característica de um vidro transparente (figura 43 a). No caso do vidro com 6 % de pigmento EB8, a microestrutura é mais heterogénea, sendo possível distinguir os cristais de $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ no seio da matriz vítrea (figura 43b).

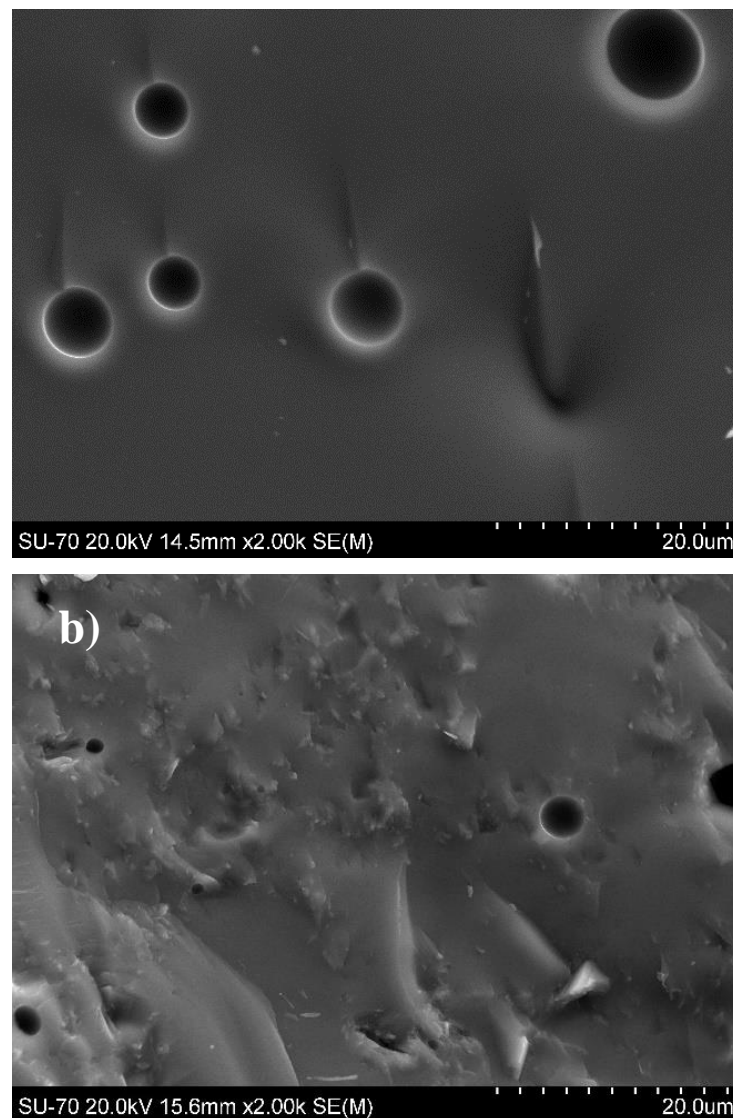


Figura 43 - Imagens obtidas por SEM da secção da camada de vidro V2 cozido a 900 °C a) sem pigmento e b) com 6% em massa de pigmento EB8.

Apesar destas alterações, os ensaios realizados para avaliar a resistência ao ataque químico e ao fendilhamento das peças vidradas permitiram classificar o vidro como sendo da classe GLA (ausência de efeito visível do ataque químico) e com elevada resistência ao fendilhamento (ausência de fissuras visíveis na superfície do vidro).

Para além de possuir uma menor ação corante do que os pigmentos com cobalto, o pigmento EB8 apresenta como principal limitação uma estabilidade apenas até temperaturas relativamente reduzidas, originando vidrados verdes a partir de 1100 °C. Isto impossibilita a sua utilização na decoração de peças com temperaturas de processamento elevadas como, por exemplo, monoporosa (que é cozida a cerca de 1100 °C) ou grés (que é cozido a cerca de 1200 °C). No entanto, pode ser utilizado em processos de decoração que envolvam temperaturas inferiores, como por exemplo na decoração de 3º fogo, cuja temperatura de cozedura se situa geralmente no intervalo de 750 °C a 950 °C [6]. Neste contexto, foram realizados testes adicionais para avaliar o desempenho do pigmento EB8 na decoração de 3º fogo de loiça em porcelana. Estes testes foram realizados em colaboração com a empresa Vista Alegre Atlantis e envolveu a preparação de uma mistura de EB8, 20 % de vidro V2 e veículos serigráficos comerciais para produzir tintas para aplicação com pincel e para a produção de decalques, que foram posteriormente utilizadas na decoração de peças de porcelana vidrada e submetidas a cozedura a 900 °C.

Os resultados destes testes (figuras 44 e 45) mostraram que a decoração após cozedura apresenta uma cor azul bastante intensa (próxima da cor exibida pelo EB8 puro), o que é consistente com o elevado teor de pigmento utilizado na preparação das tintas. No entanto, para ambas as tintas, a decoração apresentou um aspeto mate e uma textura bastante áspera, que poderão ser explicados pela utilização de uma quantidade de vidro insuficiente para criar uma camada vítrea que aglutinasse e incluísse no seu seio as partículas de pigmento.



Figura 44 - Peça em porcelana com filetes aplicados utilizando tinta preparada com pigmento EB8 e vidrado V2 e cozida a 900 °C.

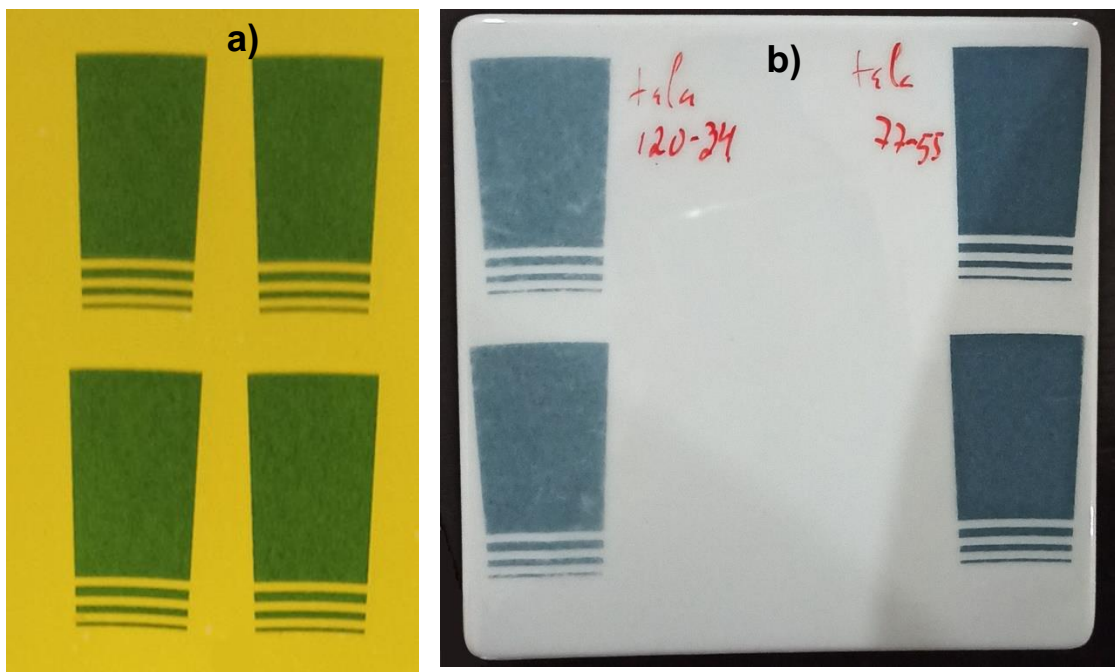


Figura 45 - a) Decalque produzido por serigrafia com a mistura do pigmento EB8 e vidrado V2; b) peça em porcelana decoradas como o decalque e cozida a 900 °C.

4. Conclusões

Neste trabalho foi efetuada a síntese de pigmentos azuis através da calcinação de sílica, compostos de cobre e carbonato de bário (formulações CB) ou carbonato de cálcio (formulações EB). Foi também avaliada a estabilidade dos pigmentos obtidos quando adicionados a vidrados transparentes com composições diferentes e cozidos a 1100 °C (vidrado V1) e a 900 °C (vidrado V2).

Relativamente às formulações CB, as principais conclusões são:

- A amostra que apresentou cor azul mais intensa (CB6) foi obtida a partir da mistura de SiO₂, CuO e BaCO₃ numa proporção molar de 4:1:1 com 12,5 % de PbO, calcinada a 1500 °C durante 10 horas. Nesta amostra foi identificada a presença das fases cristalinas SiO₂, BaCuSi₄O₁₀ e BaCu₂Si₂O₇, sendo estas duas últimas fases responsáveis pela cor azul da amostra;
- Quando misturado com os vidrados V1 ou V2 e cozido a 1100 °C (mistura com V1) ou a 900 °C (mistura com V2), o pigmento CB6 decompõe-se conferindo a coloração verde. O vidro tem um papel importante neste processo de decomposição, reduzindo substancialmente a temperatura a que ela ocorre.

Relativamente às formulações EB, as principais conclusões são:

- A amostra que apresentou cor azul mais intensa e uniforme (EB8) foi obtida a partir da mistura de SiO₂, CuO e CaCO₃ numa proporção molar de 4:1:1 com 3,4 % de NaOH, calcinada a 950 °C durante 16 horas. Nesta amostra foi identificada a presença das fases cristalinas CaCuSi₄O₁₀ (responsável pela cor azul) e, em pequena quantidade, SiO₂;
- Após moagem o pigmento EB8 mantém a cor azul bastante intensa (com L*= 54,21, a*=-5,93 e b*=-46,74) e apresenta uma resistência à lixiviação do cobre bastante superior à exigida pelas normas;

- A cozedura a 900 °C da mistura de EB8 com o vidro V2 origina vidrados azuis. No entanto, quando misturado com o vidro V1 e cozido a 1100 °C, este pigmento decompõe-se e origina vidrados verdes;
- O pigmento EB8 apresenta uma ação corante bastante inferior à dos pigmentos comerciais de CoSiO_3 , sendo necessário adicionar mais de 20 % de EB8 para obter uma tonalidade azul visualmente semelhante à obtida com 1 % de CoSiO_3 ;
- Após cozedura, o vidro com 6% de EB8 apresenta uma elevada resistência ao ataque químico (ausência de efeito visível do ataque químico) e ao fendilhamento (ausência de fissuras visíveis na superfície do vidro);
- A reduzida temperatura a que ocorre a decomposição do pigmento EB8 limita a sua utilização a processos em que a temperatura não ultrapasse muito os 950 °C, como por exemplo a decoração de 3º fogo.

5. Sugestões para trabalho futuro

Para trabalho futuro sugere-se:

- Estudar o efeito da composição do vidro na estabilidade do pigmento CB6;
- Avaliar a viabilidade e as vantagens económicas da utilização o pigmento EB8 em combinação com compostos comerciais com cobalto para obter cores azuis muito saturadas;
- Otimizar a formulação das tintas contendo o pigmento EB8 utilizadas nos testes de decoração de 3º fogo.

Referências bibliográficas

- [1] <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/all/>. Acedido a 30 de novembro de 2021.
- [2] https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en. Acedido a 27 de dezembro de 2019.
- [3] <https://www.mining.com/web/cobalt-will-struggle-free-drc-andy-home/>. Acedido a 27 de dezembro de 2019.
- [4] PwC Portugal, “Capacitação da indústria Cerâmica Portuguesa - Um cluster, uma estratégia, mercados prioritários”, APICER, 2016.
- [5] A. T. Fonseca, "Tecnologia do processamento cerâmico", Edição no.1, Universidade Aberta, 2000.
- [6] M. Almeida, “Apontamentos da disciplina de Tecnologia Cerâmica, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 2017.
- [7] S. Sapinho, “Apontamentos de Processamento de Materiais Cerâmicos”, Leiria, 1991.
- [8] H. J. C. de Oliveira, "Apontamentos de vidrados cerâmicos", Edições Almedina, S.A., 2017.
- [9] W. E. Matthes, "Vidriados cerâmicos: fundamentos, propriedades, recetas e metodos", Edição Omega, Barcelona, 1990.
- [10] J. Alarcón, J. Carda e J. M. Rincón, "Nuevos Productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos, su fabricación y utilización", Faenza Editrice Ibérica, Sociedad Española De Cerámica y Vidrio, Madrid, 1992.
- [11] F. Andreola, P. Pozzi e M. Romagnoli, “Reología de suspensiones de esmaltes cerámicos para monococción: estudio de la influencia de los aditivos utilizados”, Boletín la Sociedad Española Cerámica y Vidrio, vol. 38, no.38, pp.209-213, 1999.
- [12] M. F. Gazulla, P. Gómez, A. Moreno, e E. Bou, “Estudio de algunos factores que afectan a la solubilidad de fritas en suspensiones de esmaltes,” Boletín la Sociedad

- Española Cerámica y Vidrio, vol. 40 [2], pp. 131-138, 2001.
- [13] E. Sánchez, "Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos," *Cerâmica Ind.*, vol. 2, pp. 32–40, 1997.
- [14] H. J. C. de Oliveira, "Evolução da composição de vidrados mates para revestimento de monoporosa e pavimento de grés porcelânico: substituição do ZnO", Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 2008.
- [15] E. A. Perez, "Apuntes de esmaltes y colores cerámicos", Catellón, 1991.
- [16] P. Lopés, J. Castello e E. Cordoncillo, "Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. Castellon: Faenza Editrice Ibérica, 2001.
- [17] F. Andreola, P. Pozzi e M. Romagnoli, "Cerámica y Vidrio Reología de suspensiones de esmaltes cerámicos para monococción: estudio de la influencia de los aditivos utilizados", *Boletín la Sociedad Española Cerámica y Vidrio.*, 38[3], pp. 209-213, 1999.
- [18] J. Labrincha, "Apontamentos de Matérias Primas Cerâmicas", Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 1995.
- [19] J. E. Enrique Navarro, A. A. J.L, E. B. A. e B. F. A., "Controles de fabricacion de azulejos", Instituto de Química Técnica, 1984.
- [20] A. F. S. Ferreira, "Análise de defeitos em vidrados de pavimento," Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 2011.
- [21] R. G. Kuehni, *Color: An Introduction to Practice and Principles*, 3rd ed. Canada, 2013.
- [22] K. Nassau, *The physics and chemistry of color*, 2nd ed. Canada: John Wiley and Sons, 2001.
- [23] M. A. Tena, G. Monrós, J.A. Badenes e A. García, "El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica", *Edição Universitat Jaume*, Castellon, 2003.

- [24] <http://www.fq.pt/luz/reflexao-da-luz>. Acedido a 28 de dezembro de 2019.
- [25] A. Sofia, “Formulação de um grés porcelânico super-branco e translúcido”, Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 2014.
- [26] R. P. Scabbiolo, “Pigmentos para esmaltes cerâmicos”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 18 [5], pp. 319–321, 2005.
- [27] <https://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>. Acedido a 23 de dezembro de 2019.
- [28] <https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/controle-de-cor-da-industria-de-cuidados-pessoais-medicao-e-analise-de-cor-da-pele/>. Acedido a 26 de dezembro de 2019.
- [29] C. Molinari, S. Conte, C. Zanelli, M. Ardit, G. Cruciani e M. Dondi, “Ceramic Pigments and Dyes beyond the Inkjet Revolution: From Technological Requirements to Constraints in Colorant Design”, *Ceramics International*, 2020.
- [30] A. L. S. P. Leite, “Síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base em lama de anodização de alumínio”, Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 2008.
- [31] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini e C. Zanelli, “Ceramic pigments for digital decoration inks: An overview”, *Ceramic Forum International*, vol. 89, no. 8–9, pp. 1–12, 2012.
- [32] T. Stoyanova Lyubenova, M. C. Peiró, A. Rey, R. Martí, I. Calvet e J. B. Carda, “Synthesis of ceramic pigments by non-conventional methods for new ceramic decoration technologies”, *Ceramic Forum International*, 91 [9] pp. 73–76, 2014.
- [33] H. Berke, “The invention of blue and purple pigments in ancient times”, *Chemical Society Reviews*, 36 [1], pp. 15–30, 2007.
- [34] Z. Zhang, Q. Ma, and H. Berke, “Man-made blue and purple barium copper silicate pigments and the pabstite (BaSnSi3O9) mystery of ancient Chinese wall paintings from Luoyang,” *Herit. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, 2019.

- [35] R. Fontana, P. Baraldi, M. E. Fedi, M. Galeotti, S. Omarini, P. Zannini e J. Striova, "Notes on Vestorius' Blue: New findings and investigations", *Journal of Cultural Heritage*, vol.45, pp. 370–378, 2020.
- [36] Y. Chen, M. Kan, Q. Sun e P. Jena, "Structure and Properties of Egyptian Blue Monolayer Family: $\text{XCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$)", *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 399–405, 2016.
- [37] G. A. Mazzocchin, D. Rudello, C. Bragato e F. Agnoli, "A short note on Egyptian blue", *Journal of Cultural Heritage*, 5 [1], pp. 129–133, 2004.
- [38] <https://www.ancientpages.com/2016/02/06/egyptian-blue-worlds-oldest-artificial-pigment/>. Acedido a 18 de agosto de 2020.
- [39] S. M. Borisov, C. Würth, U. Resch-Genger e I. Klimant, "New life of ancient pigments: Application in high-performance optical sensing materials", *Analytical Chemistry*, 85 [19], pp. 9371–9377, 2013.
- [40] Y. Chen, Y. Zhang e S. Feng, "Hydrothermal synthesis and properties of pigments Chinese purple $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ and dark blue $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ", *Dyes and Pigments*, 105 [1], pp. 167–173, 2014.
- [41] M. Li, J. Wang, and Q. Ma, "The effect of lead additives on ancient Chinese Purple pigment synthesis," *Jornal of Cultural Heritage*, vol. 16, no. 4, pp. 575–578, 2015.
- [42] https://en.wikipedia.org/wiki/Han_purple_and_Han_blue#/media/File:Eastern_Han_Luo_yang_Mural_of_Liubo_players.jpg. Acedido a 20 de agosto de 2020.
- [42] "DIN 38414-4, Edição de outubro de 1984, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S), determination of leachability by water (S4)." .
- [43] "ISO 10545-11:1994 – Azuleijos cerâmicos: "Determinação da resistência ao fendilhamento de vidrados cerâmicos", International Organization for Standardization.
- [44] ISO 10545-13:2016 – "Azuleijos cerâmicos: Determinação da resistência química de vidrados cerâmicos", International Organization for Standardization.
- [45] H. Yang, R. T. Downs, S. H. Evans e W. W. Pinch, "Scottyite, the natural analog of

synthetic $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, a new mineral from the Wessels mine, Kalahari Manganese Fields, South Africa”, *American Mineralogist*, 98 [3], pp. 478–484, 2013.

[46] “Catálogo de produtos Esmalglass Itaca, Glaze stains CE Series, 3º Edição.”